

I. Ueber die Fortführung materieller Theilchen
durch strömende Elektrizität;
von G. Quincke.

I.

Reuss¹⁾ in Moskau beobachtete zuerst, im Jahre 1807 dafs ein galvanischer Strom Flüssigkeiten in der Richtung des positiven Stromes mit sich fortführte, wenn die Flüssigkeit an einer Stelle durch eine poröse Scheidewand unterbrochen war. Seine Beobachtungen scheinen jedoch bis in die neuste Zeit hinein wenig bekannt geworden zu seyn, so dafs oft Porret²⁾, der 1816 ganz ähnliche Versuche beschrieben hat, als der Entdecker dieser später auch wohl mit dem Namen »elektrische Endosmose« bezeichneten Erscheinungen angesehen wird. Dieselben sind dann von de la Rive³⁾, Becquerel⁴⁾, Daniell⁵⁾, Napier⁶⁾, und besonders von Wiedemann⁷⁾ untersucht worden, welcher in einer gröfseren Arbeit die Gesetze dieser Fortführung festzustellen bemüht war, und dabei zu dem Schlusse gelangte, dafs dem galvanischen Strom als solchem eine fort-

1) *Mémoires de la soc. impér. des naturalistes de Moscou. T. II, p. 327—337. 1808.*

2) *Thomson, annals of phil. VIII, p. 74. July 1816.*

3) *de la Rive, traité de l'électr. II, p. 379. Ann. de chim. et de phys. XXVIII, p. 125. 1825.*

4) *Becquerel, traité de l'électr. III, p. 102.*

5) *Pogg. Ann. Ergänzungsbd. I, p. 569. 1835.*

6) *Phil. Mag. July, 1846.*

7) *Wiedemann, Galvanismus I, S. 377 und Pogg. Ann. LXXXVII, S. 321. 1852. Ib. XCIX, S. 177, 1856.*

führende Wirkung zukäme. Dieser Schluss ist jedoch mehrfach angefochten worden, so von Graham ¹⁾, v. Quintus-Icilius ²⁾, und Breda und Logemann ³⁾, welche letztere besonders darauf sich stützen, daß es ihnen ebensowenig wie Wiedemann ⁴⁾ gelungen sey, eine Ueberführung ohne Diaphragma nachzuweisen.

In allerneuster Zeit hat dann Matteucci ⁵⁾ die Ansicht aufgestellt, daß die ganze Erscheinung mit der Elektrizität eigentlich sehr wenig gemein hätte und ein rein secundäres Phänomen wäre, eine Ansicht, deren außerordentliche Unwahrscheinlichkeit sogleich erhellet, wenn man sieht, wie die Fortführung sofort mit dem Schließen oder Oeffnen des galvanischen Stromes beginnt oder aufhört, ja daß mit Umkehr des Stromes die Fortführung sofort ihre Richtung ändert, während man doch bei einem secundären Phänomen, das z. B. von ausgeschiedenen Gasen herrührte, erwarten sollte, daß die Wirkung noch einige Zeit nach dem Oeffnen des Stromes fort dauerte, oder einige Zeit nöthig wäre, damit sie sichtbar würde oder ihre Richtung änderte.

In dem Folgenden soll gezeigt werden, daß diese Fortführung von Flüssigkeiten durch strömende Elektrizität dem galvanischen Strome der Hydroketten nicht allein zukommt, daß sie ohne Diaphragma nachgewiesen, und bei den verschiedensten Stoffen unabhängig vom Aggregatzustande, bald im Sinne des positiven, bald im Sinne des negativen Stromes stattfinden kann. Schließlich werde ich versuchen, eine Erklärung dieser Erscheinungen zu geben.

2.

Man nehme ein U-förmiges Thermometerrohr, fülle es mit destillirtem Wasser, und tauche in die Enden der Flüssigkeit

1) *Phil. mag.* VIII, p. 151. 1854.

2) v. Quintus-Icilius, Lehrbuch der Experimental-Physik, S. 642. 1855.

3) *Pogg. Ann.* C, S. 149. 1857.

4) *Pogg. Ann.* LXXXVII, S. 327.

5) *Compt. rend.* LI, p. 914. Dec. 10. 1860. *Nuovo Cimento* 1861, p. 281. *Biblioth. univ.* X, p. 180, 1861.

sigkeitssäule in beiden vertikalen Schenkeln des Rohres 2 Platindrähte. Verbindet man dann den einen Platindraht mit der innern, den anderen mit der äußeren Belegung einer Leidener Flasche, während man die Flüssigkeitsoberfläche genau beobachtet, am besten mit einem Mikroskope von etwa zehnfacher Vergrößerung, so bemerkt man ein Sinken der Flüssigkeit in dem Schenkel, der mit der positiven, ein Steigen in demjenigen Schenkel, der mit der negativen Belegung der Leidener Flasche in Verbindung war. Nach einiger Zeit kehrt die Flüssigkeit wieder in ihre Ruhelage zurück.

Dasselbe findet statt, wenn die Platindrähte nicht die Oberfläche der Flüssigkeit berühren, sondern etwas unterhalb der Oberfläche durch die Glaswand des Thermometerrohres hindurch mit der Flüssigkeit in Verbindung stehen.

Die Flüssigkeit sinkt dabei in dem einen Schenkel um ebensoviel, als sie in dem anderen steigt. Wurde der inneren Belegung einer Leidener Flasche, die durch eine Lane'sche Maafsflasche gemessene Elektrizitätsmenge q zugeführt, so beobachtete ich bei folgenden Elektrizitätsmengen die darunter angegebenen Steighöhen Δh der Flüssigkeit, ausgedrückt in willkürlichen Scalentheilen des Glasmikrometers, das im Ocular des horizontalen Mikroskops angebracht war, mit welchem die Flüssigkeitsoberfläche beobachtet wurde:

Elektrizitätsmenge	q	5	10	15	20
Steighöhe	Δh	4,6	9,5	16	19,9
Elektrizitätsmenge	q	-5	-10	-15	-20
Steighöhe	Δh	-5,5	-10,3	-15,5	-20

Dabei ist die Steighöhe, — der höchste oder tiefste Stand des Flüssigkeitsmeniskus über oder unter seiner Ruhelage —, positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Flüssigkeit in dem mit der äußeren Belegung der Leidener Flasche in Verbindung stehenden Schenkel stieg oder sank. Man sieht aus diesen Versuchen zu gleicher Zeit, daß die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit ansteigt, proportional

der in der Leidener Flasche angehäuften Elektrizitätsmenge ist.

3.

Um die Steighöhe etwas größer zu machen und bequemer messen zu können, habe ich Apparate von der Fig. 2 Taf. VIII gegebenen Form angewandt.

Das unter einem kleinen Winkel gegen den Horizont geneigte Glasrohr CD ist mittelst eines Korkes B in einer weiteren Glasröhre A befestigt, die sich in eine engere U-förmig gebogene Glasröhre und die Glaskugel N fortsetzt. Die Glasröhre CD ist gewöhnlich an den Stellen, wo eingeschmolzene Platindrähte p_1, p_2, p_3 durch die Wand derselben in das Innere reichen, etwas erweitert, wie es Fig. 3. Taf. VIII im Querschnitt darstellt. Kugel und Glasröhren sind theilweise mit Flüssigkeit gefüllt, so daß das Niveau der Flüssigkeit in der Glaskugel sich wenig ändert, wenn die Flüssigkeit in dem Rohre CD steigt oder sinkt. Es mag daher die Kugel mit den angeschmolzenen Glasröhren in der Folge das »Gefäß mit constantem Niveau« heißen. Die Elektrizität wird durch die eingeschmolzenen Platindrähte in die Flüssigkeit ein- und ausgeleitet. Der zwischen den beiden äußersten Platindrähten p_1 und p_3 befindliche Theil der Glasröhre CD , in welchem sich die von der Elektrizität durchströmte Flüssigkeitssäule befindet, soll das »Ueberführungsrohr« und das jenseits p_3 befindliche Ende D der Glasröhre, wo sich der Flüssigkeitsmeniskus befindet, das »Steigerrohr« heißen. Das Steigerrohr hatte, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, denselben Durchmesser wie das Ueberführungsrohr.

Je nachdem man die Drähte p_1 und p_3 , p_1 und p_2 oder p_1 und p_3 als Elektroden benutzte, konnte man die Elektrizität durch die ganze im Ueberführungsrohr enthaltene Flüssigkeitssäule oder durch einen Theil derselben gehen lassen.

Das Gefäß mit constantem Niveau ist oben durch einen Kork verschlossen, der ein Glasröhrchen und einen langen Kautschuckschlauch trägt, so daß man durch Saugen oder

Blasen an dem Kautschuckschlauche die Flüssigkeit bewegen, den Flüssigkeitsmeniskus an eine beliebige Stelle des Steigerohres bringen und dieses benetzt halten kann.

Bei einigen Apparaten war der Platindraht p , nicht in das Ueberführungsrohr eingeschmolzen, sondern reichte zwischen dem Korke B und der Wandung von A hindurch in die Flüssigkeit.

Das Ueberführungsrohr wurde von 2 auf der Glasplatte G befestigten Siegellacksäulchen L_1 und L_2 getragen. Die Glasplatte G ruhte auf einem mit Stellschrauben versehenen festen Holzständer, so daß man dem Steigerrohr eine beliebige Neigung gegen den Horizont geben konnte, und dabei der ganze Apparat isolirt und fest aufgestellt war.

Der Stand des Flüssigkeitsmeniskus im Steigerrohr D wurde an einer daran befestigten Millimeterscala S oder mit einem horizontalen Mikroskope Q bestimmt, in dessen Ocular sich ein Glasmikrometer befand. Das Glasmikrometer war so eingerichtet, daß noch 0,1 Scalentheil geschätzt werden konnte, und es entsprachen bei der gewöhnlich angewandten 32fachen Linear-Vergrößerung 22,9 Scalentheile einem Millimeter. In den Fällen, wo ein anderes Objectiv von schwächerer Vergrößerung angewandt wurde, ist dies besonders bemerkt.

Das Mikroskop Q war an dem schon früher¹⁾ von mir benutzten Kathetometer angebracht, und konnte sowohl horizontal als vertikal meßbar verschoben werden. Die Verschiebung fand parallel einer durch das Steigerrohr D des Ueberführungsapparates gelegten Vertikalebne statt, so daß man durch Messung der horizontalen und vertikalen Ordinaten a b und a_1 b_1 zweier verschiedener Punkte des oberen Randes des Steigerrohres die Neigung φ desselben gegen den Horizont bestimmen konnte aus der Gleichung

$$\tan \varphi = \frac{b_1 - b}{a_1 - a}$$

Es wurde dann der obere Rand und die Axe des Steigerrohres als parallel angenommen.

1) Pogg. Ann. CV, S. 12 und Taf. I, Fig. 11 und 12.

Da die Verschiebung des Mikroskops nicht immer genau der durch das Steigerrohr gelegten Vertikalebne parallel war, der obere Rand des Steigerrohres also nicht an allen Stellen desselben gleich deutlich gesehen wurde, so kann man den Winkel φ etwa bis auf 1' oder 2' genau annehmen.

Der Durchmesser der Röhren wurde in den meisten Fällen nach der Gay-Lussac'schen Methode ¹⁾ durch Wägen eines Quecksilberfadens von gemessener Länge bestimmt, zuweilen auch durch directe Messung mit dem Mikroskop und einem Glasmikrometer im Ocular desselben.

4.

Der ganze Apparat muß sehr sorgfältig gereinigt seyn, eine Anforderung, die bei engen Glasröhren schwer zu erfüllen ist. Am besten habe ich folgende Methode gefunden. Mit einer Luftpumpe saugt man warmes Wasser durch die enge Glasröhre, so daß keine Luftblase darin bleibt, und senkt nun die mit Wasser gefüllte Glasröhre in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Probierrohr, das natürlich länger seyn muß, als die zu reinigende Glasröhre, damit diese ganz von der Schwefelsäure bedeckt ist. Das Probierrohr wird darauf in einem Dampfbad eine halbe Stunde oder länger auf 100° erwärmt. Die Schwefelsäure verdrängt das leichtere Wasser aus der capillaren Glasröhre, und löst alle Unreinigkeiten auf, besonders wenn man derselben etwas Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Erkalten wird die Röhre mit destillirtem Wasser abgespült und so lange heißes destillirtes Wasser mit Hülfe der Luftpumpe hindurchgetrieben, bis man sicher seyn kann, daß die Säure entfernt ist. Die Röhren werden dann unter destillirtem Wasser in langen Probierröhren aufgehoben, so daß sie überall benetzt bleiben. Zugleich werden dadurch die letzten Spuren Säure, die noch an den Wänden haften, entfernt.

In den so gereinigten Röhren bewegt sich das Wasser mit großer Leichtigkeit. Will man andere Flüssigkeiten als

1) Laplace, *mécan. céleste* IV, 4 p. 96.

Wasser untersuchen, so werden die Röhren mit Hilfe der Luftpumpe durch Durchsaugen warmer Luft getrocknet und mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt, die dann gewöhnlich die Röhrenwand überall gleichförmig benetzt, besonders wenn sie einige Zeit in den Röhren gestanden hat.

Sollte der Meniskus der Flüssigkeit nicht gleichmäfsig scharf erscheinen, wenn man ihn in der Glasröhre bewegt, so ist dieselbe noch nicht ordentlich benetzt, und man mufs das eben beschriebene Reinigungsverfahren wiederholen.

Ein Uebelstand, auf den ich weiter unten noch zurückkommen werde, ist ferner, dafs selbst kaltes destillirtes Wasser das Glas auflöst, wenigstens die Sorten, die mir zu Gebote standen, und die ich, da das Glas gut isoliren mufste, zu den vorliegenden Versuchen anwenden konnte. Ueberhaupt sind jetzt Glasröhren, besonders Thermometer- röhren, aus gut isolirendem Glase sehr schwer im Handel zu bekommen, und ich verdanke die von mir benutzten allein der Güte des Hrn. Dr. W. Brix, der sie zufällig von früherer Zeit her besafs, wo man noch Thermometer- röhren aus isolirendem Glase anfertigte.

Dabei scheinen verschiedene Stellen des Glases verschieden leicht angegriffen zu werden, denn das Wasser der benetzten Röhrenwandung hat stets die Neigung sich an bestimmten Stellen anzusammeln, ohne dafs man diefs einer zufälligen Verengerung der Röhren an diesen Stellen zuschreiben könnte. Zeigt die Röhre nach längerem Gebrauche diese unregelmäfsige Benetzung, so mufs sie mit heifsem destillirtem Wasser oder selbst mit Säure frisch gereinigt werden.

5.

Um die Abhängigkeit der Ueberführung von dem Entladungsstrome der Leidener Batterie zu untersuchen wurden Leidener Flaschen von 130 Quadratzoll Belegung angewandt. Eine Lane'sche Maafsflasche von 50 Quadratzoll Belegung, deren Kugeln 0,5 Linien von einander abstanden, mafs die in der Batterie angehäuften Elektrizitätsmenge. Die äufsere Belegung der Batterie wurde bei der

Entladung mit einem Kupferdrahte verbunden, der zu den Gasröhren des Hauses führte. Mit diesem Drahte war auch die äußere Belegung der Maafsflasche und das Reibzeug resp. der Conductor der Elektrisirmaschine in Verbindung, je nachdem man positive oder negative Elektricität benutzen wollte. Mit Guttapercha bekleidete Kupferdrähte führten von der inneren und äußeren Belegung der Leidener Batterie zu den Platinelektroden des Ueberführungsapparates. Die Entladung wurde durch einen Fallapparat bewirkt, indem eine an einem isolirten Messingdrahte befestigte und um eine horizontale Axe drehbare Messingkugel, die mit der inneren Belegung der Batterie in Verbindung stand, durch Auslösen eines Stiftes auf eine andere mit der äußeren Belegung verbundene Messingkugel fiel.

Bei dem Fortrücken der Flüssigkeit unter dem Einflusse des Entladungsstromes der Leidener Batterie bemerkt man stets, daß sich die Kuppe des Meniskus zuerst bewegt, daß der Meniskus also beim Ansteigen flacher, beim Sinken gestreckter wird, indem die Flüssigkeit im Innern der Röhre leichter beweglich ist, als an der Wandung.

Die Bewegung ist nicht ganz gleichförmig, sondern bei ihrem Beginnen und gegen das Ende hin langsamer, so daß es, besonders bei kleinen Steighöhen, oft schwer ist, die Dauer der Bewegung genau zu bestimmen. Es geschah diese Bestimmung übrigens mit einem 0^m,4 schlagenden Chronometer.

6.

Man beobachtet bei destillirtem Wasser nun immer eine Fortführung im Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

Die folgende Tafel giebt unter h die Steighöhe, d. h. also die parallel der Röhrenaxe beobachtete Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus im Steigerrohr, bei einem Ueberführungsapparate, der seit 24^h mit destillirtem Wasser gefüllt war. Die Steighöhe ist in Scalentheilen des Glasmikrometers im Ocular des Beobachtungsmikroskopes ausgedrückt, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen. L und $2r$ bezeichnen Länge und Durchmesser des Ueberführungsroh-

res. In den mit t überschriebenen Columnen steht die Zeit in Sekunden, während welcher der Flüssigkeitsmeniskus sich vor- oder zurückbewegte, d. h. also die „Dauer des Steigens“. φ ist die Neigung des Steigerohres gegen den Horizont, Temp. die Temperatur des Apparates in Centesimalgraden, s die Anzahl der Leidener Flaschen, q die Anzahl der Funken der Maassflasche. Bei den negativ gerechneten Steighöhen war die Batterie mit negativer Elektricität geladen und es stand die innere Belegung derselben, ebenso wie bei allen folgenden Versuchen, mit der dem constanten Niveau näher gelegenen Platinelektrode des Ueberführungsrohres in Verbindung.

$$2r = 0^{\text{mm}},9 \quad L = 200^{\text{mm}} \quad \varphi = 5^{\circ} 43',5$$

$$s = 3 \quad \text{Temp.} = 16^{\circ},8$$

q	Δh	t	Δh	t	Mittel Δh
60	48,77	2",60	— 47,0	2",73	47,885
40	34,52	2",65	— 32,15	2",67	33,335
30	23,95	2",63	— 22,23	2",51	23,090
20	14,29	2",63	— 14,82	2",40	14,555
10	7,48	2",42	— 7,32	2",47	7,400
5	4,13	2",37	— 3,50	2",10	3,815

In der Batterie war nach der Entladung kein Rückstand zu bemerken. Die angegebenen Werthe von Δh und t sind das Mittel aus 6 Bestimmungen. Man sieht aus ihnen, daß bei derselben Oberfläche der Batterie die Steighöhe proportional der in der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge ist, und daß die Dauer des Steigens trotz der sehr verschiedenen Steighöhe sehr nahe dieselbe bleibt.

7.

Die Steighöhe hatte übrigens in den 24^h bedeutend abgenommen, während deren der Apparat ruhig mit destillirtem Wasser gestanden hatte. Gleich nach dem Füllen des Apparates erreichte das Wasser bei der Elektricitätsmenge $q = \pm 20$ in 6" eine Steighöhe von etwa 91 Scalentheilen statt 14 Scalentheilen in 2",5, so daß also auch gleichzeitig die Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit stieg, abgenommen hatte. Andere Elektricitätsmengen ergaben ähnliche

Resultate, und zwar war die Abnahme kurz nach dem Füllen des Apparates gröfser, als später.

Der Grund liegt meiner Meinung nach darin, dafs das Wasser das Glas der Röhre auflöst, das Wasser dadurch die Elektrizität besser leitet, und nun weniger übergeführt wird, wie denn überhaupt durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser die Ueberführung bedeutend geschwächt wird, worauf ich später (§. 15) noch zurückkommen werde.

Diese Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Wassers, die unter Umständen das 20fache des ursprünglichen Werthes in einem Tage erreichen kann, läfst sich auch mit dem galvanischen Strom einer Hydrokette nachweisen.

Leitet man den Strom einer 80gliedrigen Grove'schen Säule durch die Flüssigkeit im Ueberführungsrohre und einen Multiplicator von 12000 Windungen mit einem magnetischen Stahlspiegel und dämpfender Kupferhülse nach der Einrichtung von Wiedemann¹⁾, so ist die mit Fernrohr und Scala in der von Poggendorff²⁾ angegebenen Weise beobachtete Ablenkung proportional der Stromintensität oder auch umgekehrt proportional dem Widerstande der Flüssigkeit, da gegen diesen der Widerstand des metallischen Theiles des Schließungsbogens vernachlässigt werden kann. Dabei zeigt sich dann, dafs besonders der Widerstand solcher Apparate abnimmt, die viel benutzt worden und bei denen bedeutende Quantitäten Elektrizität durch die Flüssigkeit geflossen sind.

So beobachtete ich bei einem Ueberführungsrohre von 0^{mm},9 Durchmesser, wenn dieses mit frischem destillirten Wasser gefüllt und eine Strecke von 100^{mm} Länge in der eben erwähnten Weise eingeschaltet wurde, die Stromintensität $J = 15$; nachdem dasselbe 24^h gestanden hatte und benutzt worden, war $J = 95$. Eine andere Strecke des Ueberführungsrohres desselben Ueberführungsapparates, durch welche mehr Elektrizität geflossen war, die aber sonst die-

1) Pogg. Ann. LXXXIX, S. 504.

2) Pogg. Ann. VII, S. 121.

selben Dimensionen, wie die vorige hatte, ergab die Stromintensität $J = 134$, während kurz nach dem Einfüllen $J = 18$ gewesen war. Andere Versuche ergaben ähnliche Resultate.

Lässt man die Apparate 3 Tage und länger stehen, so wird der Widerstand auch nicht constant und es tritt die oben (§. 4) erwähnte unregelmässige Benetzung des Steigrohres ein.

Die Veränderung des Wassers zeigt sich ausser der Erhöhung der Leitungsfähigkeit auch daran, dass das Wasser schwerer beweglich ist. Wenn man den Meniskus durch Blasen oder Saugen an dem Kautschuckschlauch aus seiner Ruhelage um eine bestimmte Grösse entfernt, so kehrt er kurz nach dem Füllen des Apparates viel schneller in seine Ruhelage zurück, als wenn das Wasser längere Zeit in dem Apparate gestanden hat.

Als destillirtes Wasser, nachdem es etwa 36^h in einem Ueberführungsapparate gestanden hatte und durch dasselbe eine bedeutende Quantität Elektrizität (700 der oben erwähnten Maassflaschen) hindurchgeleitet worden war, in einer Platinschale im Wasserbade eingedampft wurde, so zeigte sich ein Rückstand, der beim Glühen der Platinschale nicht verschwand. Ursprünglich hatte sich beim Verdampfen des destillirten Wassers kein Rückstand gezeigt, so dass also auch dieser Versuch für die Auflösung des Glases durch kaltes destillirtes Wasser spricht.

Ich bin deshalb trotz der grössten Mühe nicht im Stande gewesen mit frisch eingefültem destillirtem Wasser in grösseren Versuchsreihen constante Zahlenwerthe zu erhalten, und auch die mitzutheilenden Messungen können aus den eben erwähnten Gründen auf keine grosse Genauigkeit Anspruch machen, obwohl die Gesetze der Ueberführung für frisches Wasser und solches, das längere Zeit gestanden hat, dieselben sind. Nur ist bei ersterem der Widerstand und die fortführende Kraft unter sonst gleichen Verhältnissen grösser.

Wenn auch bei den folgenden Messungen der Bequemlichkeit der Beobachtung wegen die Steighöhe selten 2^{mm} überschritten hat, so zeigten sich die erwähnten Unregel-

mäßigkeiten doch in gleicher Weise, wenn dieselbe 10^{mm} und mehr betrug.

8.

Um zu sehen, welchen Einfluss die Dichtigkeit der auf der Leidener Batterie angehäuften Elektricitätsmenge auf die Ueberführung ausübt, wurde die Steighöhe für eine bestimmte Quantität Elektricität beobachtet, während die Anzahl der Leidener Flaschen verändert wurde. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an destillirtem Wasser, das 30^h in dem Ueberführungsapparate gestanden hatte. Die in einer Horizontalreihe enthaltenen Werthe von Δh und t gehören Versuchen an, die unmittelbar nach einander angestellt wurden, um bei der Vergleichung derselben von der Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers möglichst unabhängig zu seyn. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 5 Beobachtungen. q ist die auf der inneren Belegung der Batterie angehäuften positive oder negative Elektricitätsmenge. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben, wie oben (§. 6).

$$2r = 0^{\text{mm}},5274 \quad L = 101^{\text{mm}} \quad \varphi = 8^{\circ} 26'$$

$$\text{Temp.} = 17^{\circ} 4.$$

q	$s = 5$		$s = 4$		$s = 3$		$s = 2$		$s = 1$	
	Δh	t	Δh	t	Δh	t	Δh	t	Δh	t
20	13,08	4",08	15,02	3",88	16,44	2",56	17,20	2",00	15,98	1",32
-20	13,64	4,00	15,74	3,76	18,72	3,28	20,86	2,08	23,40	1,76
10	8,30	4,48	7,78	4,08	9,4	2,88	9,92	2,48	10,26	1,08
-10	7,50	3,68	8,48	3,28	9,7	2,64	10,60	2,24	11,54	2,00
5	5,66	5,12	4,80	4,24	5,82	2,80	5,52	2,16	5,92	1,84
-5	4,00	4,00	4,02	2,96	5,08	2,64	5,46	2,08	5,98	2,00

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Steighöhe unter sonst gleichen Umständen nahe unabhängig von der Anzahl der Flaschen ist, aus denen die Batterie besteht, wenn auch nicht zu verkennen ist, dass im allgemeinen mit größerer Dichtigkeit die Steighöhe zunimmt (vergl. §. 13). Dagegen nimmt die Dauer des Steigens ab, also die Geschwindigkeit des Steigens mit der Dichtigkeit der Elektricität auf der Leidener Batterie zu, ohne dass sich jedoch eine einfache Rela-

tion zwischen diesen Größen angeben ließe. Andere Versuche mit Röhren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

9.

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die Steighöhe von der Länge der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke abhinge, benutzte ich Apparate, bei denen das Ueberführungsrohr gleich weit und in gleichen Abständen mit Platinelektroden versehen war. Der Entladungsstrom der Leidener Batterie durchfloß die Flüssigkeitsstrecke zwischen der ersten und zweiten, zwischen der zweiten und dritten oder zwischen der ersten und dritten Platinelektrode. Die beobachteten Steighöhen sind in dem Folgenden entsprechend mit $\Delta h_{1,2}$, $\Delta h_{2,3}$ oder $\Delta h_{1,3}$ bezeichnet, wie denn alle Bezeichnungen, die sich auf die Strecke zwischen den Elektroden 1 und 2 beziehen, mit dem unteren Index 12 versehen sind; entsprechend sind die anderen Bezeichnungen.

Ging die Elektrizität nicht durch die ganze Flüssigkeitsstrecke, so wurde in dem Schließungsbogen der Leidener Batterie außerhalb des Ueberführungsapparates ein Glasrohr eingeschaltet, von denselben Dimensionen, wie die nicht von Elektrizität durchflossene Strecke des Ueberführungsrohres, das auch mit diesem gleichzeitig mit destillirtem Wasser gefüllt worden war. Auf diese Weise blieb der Schließungsbogen der Leidener Batterie ungeändert, und man konnte annehmen, daß die Entladung in derselben Weise stattfand, wenn auch das Wasser im Ueberführungsrohr schneller seine Leitungsfähigkeit änderte, als in der außerhalb des Ueberführungsapparates als Widerstand eingeschalteten Wasserstrecke. Diese Methode erlaubte also die Ueberführung bei verschiedener Länge der durchflossenen Flüssigkeitsstrecke zu vergleichen, während die bewegte Wassermasse dieselbe war und auch der Meniskus im Steigrohr dieselbe Beschaffenheit hatte.

Die angegebenen Zahlen der folgenden Tafel sind das Mittel aus 6 Versuchen. Die in einer Horizontalreihe ent-

haltenen Bestimmungen gehören unmittelbar nach einander angestellten Versuchen an, um den Einfluss der Aenderung der Ueberführung durch Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Wassers möglichst zu beseitigen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6).

$2r_{12} = 1^{\text{mm}},990$		$2r_{23} = 1^{\text{mm}},888$		$q = 50',3$			
$L_{12} = 230^{\text{mm}}$		$L_{23} = 230^{\text{mm}}$		Temp. = $16^{\circ},4$			
q	Δh_{12}	t_{12}	Δh_{23}	t_{23}	Δh_{13}	t_{13}	$\Delta h_{12} + \Delta h_{23}$

$s = 3.$

60	24,88	5",30	44,00	6",45	73,67	7",73	68,88
-60	-28,23	4,08	-31,72	4,25	-60,58	7,90	-59,95
40	13,00	4,07	27,70	6,00	44,74	7,44	40,70
-40	-17,98	4,33	-24,57	4,93	-40,80	5,93	-42,55
20	6,08	4,24	8,6	4,4	13,47	5,37	15,68
-20	-10,5	4,27	-11,27	4,13	-20,09	5,93	-21,77

$s = 1.$

20	6,53	2",53	10,45	2",33	21,10	4",13	16,98
-20	-12,02	2,60	-14,28	2,60	-24,30	3,67	-26,30

Die letzte Columnne enthält die Summe der in der entsprechenden Horizontalreihe enthaltenen Werthe von Δh_{12} und Δh_{23} . Man sieht, dass diese sehr nahe $= \Delta h_{13}$ sind. Die Werthe von Δh_{12} sind etwas kleiner, die von Δh_{23} etwas grösser als $\frac{1}{2} \Delta h_{13}$, da der dem Steigrohr näher gelegene Theil des Ueberführungsrohres etwas enger war, und in engeren Röhren, wie ich später (§. 10) zeigen werde, die Ueberführung bedeutend grösser ist.

Die Flüssigkeit steigt aber mit grösserer Geschwindigkeit, wenn die ganze Flüssigkeitsstrecke, als wenn nur die halbe Flüssigkeitsstrecke von der Elektrizität durchflossen wird, denn man sieht, dass für dieselbe Horizontalreihe $t_{12} + t_{23} > t_{13}$ ist.

Versuche mit Röhren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

Daraus geht hervor, dass die Steighöhe unter sonst gleichen Umständen proportional der Länge der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke ist.

10.

Um zu sehen, wie die Ueberführung mit dem Radius des Ueberführungsrohres sich ändert, darf man nicht verschiedene Apparate mit verschiedenem Durchmesser des Ueberführungsrohres anwenden, denn abgesehen davon, daß dann die bewegte Wassermasse eine andere gewesen wäre und das Wasser leicht verschiedene Leitungsfähigkeit in verschiedenen Apparaten gehabt hätte, würde auch der Durchmesser des Meniskus im Steigerrohr von großem Einfluß auf die Beweglichkeit der Flüssigkeit in letzterem gewesen seyn.

Folgender Versuch zeigt dies sehr deutlich. Ein Glasstäbchen, das sorgfältig gereinigt und benetzt war, wurde in das Steigerrohr eines Ueberführungsapparates geschoben, so daß der Querschnitt desselben ($2r = 0^{\text{mm}},9$) etwa um den sechsten Theil verengert wurde an der Stelle, wo sich der Meniskus befand. Das Ueberführungsrohr war ungeändert geblieben, und dennoch beobachtete ich nur die halbe Steighöhe wie ohne Stäbchen, obwohl man eigentlich eine größere Steighöhe hätte erwarten sollen, wegen des kleineren Querschnitts des Steigerrohres.

Ich habe deshalb Apparate angewandt, bei denen das Ueberführungsrohr aus 2 Theilen von gleicher Länge und verschiedenem Durchmesser bestand, während das Steigerrohr denselben Durchmesser wie der engere Theil des Ueberführungsrohres hatte. Es wurden dabei immer 2 gleichzeitig gereinigte und gefüllte Apparate von denselben Dimensionen benutzt. Der eine derselben diente als Widerstand, indem abwechselnd der engere oder weitere Theil des Ueberführungsrohres desselben eingeschaltet wurde, so daß der Schließungsbogen der Leidener Batterie ungeändert blieb, mochte die Elektrizität den weiteren oder engeren Theil des Ueberführungsrohres des anderen durchfließen.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Apparate, der frisch mit destillirtem Wasser gefüllt worden war. Die Zahlen einer Horizontalreihe wurden bei derselben Oberfläche der Batterie durch unmittelbar auf einander

folgende Versuche erhalten, sind also direct vergleichbar. Die angegebenen Werthe von Δh und t sind das Mittel aus 6 Beobachtungen, die Bezeichnungen dieselben wie früher (§. 6).

$2r_{12} = 0^{\text{mm}},8908$	$2r_{23} = 0^{\text{mm}},5492$	$\varphi = 11^{\circ} 33'$		
$L_{12} = 100^{\text{mm}}$	$L_{23} = 100^{\text{mm}}$	$T_{\text{emp.}} = 19^{\circ},2$		
$s = 3$	$s = 1$			
q	Δh_{12}	Δh_{23}	Δh_{12}	Δh_{23}
10	3,50	50,52	5,12	67,67
-10	-2,95	-48,90	-4,73	-78,17
5	1,92	30,18	2,32	36,48
-5	-1,43	-25,15	-2,13	-34,35

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Steighöhen und die übergeführten Flüssigkeitsmengen *sehr viel größer sind, wenn dieselbe Elektrizitätsmenge durch Flüssigkeitssäulen von kleinerem Querschnitt strömt* unter sonst gleichen Verhältnissen, denn während sich die Querschnitte der beiden Theile des Ueberführungsrohres in dem erwähnten Apparate wie 2,765 verhalten, verhalten sich die beobachteten Steighöhen im Mittel umgekehrt wie 16,17.

Dabei scheint dies letztere Verhältniss unabhängig von der Quantität und Dichtigkeit der in der Batterie angehäuften Elektrizität, sowie von der Leitungsfähigkeit des Wassers, denn ich erhielt, nachdem der Apparat 48^h gestanden hatte, nahe dasselbe Verhältniss, nämlich

$$\frac{\Delta h_{23}}{\Delta h_{12}} = 15,407.$$

Beobachtungen an anderen Apparaten mit Ueberführungsrohren von anderen Dimensionen ergaben ähnliche Resultate.

11.

Um den Einfluss der Gröfse der inneren Röhrenoberfläche auf die Ueberführung zu bestimmen wurden in den weiteren Theil der Ueberführungsrohren der beiden eben erwähnten Apparate 2 Glasstäbchen geschoben, so dass hier eine Röhre mit ringförmigem Querschnitt (Fig. 4 Taf. VIII) entstand.

Die Glasröhren waren aus demselben Glase, wie die Ueberführungsröhren, vor der Glasbläserlampe gezogen und nahe cylindrisch, wie die directe Messung verschiedener Stellen ergab, indem sie mit einem Schraubenmikrometer unter einem Schieck'schen Mikroskop auf einem daran befestigten Meßtische meßbar verschoben wurden.

Der mittlere Durchmesser der Glasstäbchen wurde aus ihrem Gewichte, dem specifischen Gewichte des Glases¹⁾ und der gemessenen Länge derselben abgeleitet. Die nach beiden Methoden gefundenen Werthe der Durchmesser stimmten genügend überein.

Der Entladungsstrom der Leidener Batterie wurde gleichzeitig durch den ringförmigen Theil des Ueberführungsrohres des einen Apparates und durch den cylindrischen Theil des Ueberführungsrohres des anderen Apparates geleitet, um den Schließungsbogen ungeändert zu lassen. Der eine Apparat wurde nur als Widerstand benutzt.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen für destillirtes Wasser, das frisch eingefüllt worden war. Die Steighöhen sind in Scalentheilen des Glasmikrometers ausgedrückt, von denen 8,78 einem Millimeter entsprechen, da bei diesen Versuchen eine schwächere Vergrößerung, als gewöhnlich, angewendet wurde. 2ϱ ist der Durchmesser des Glasstäbchens. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6). Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 5 Beobachtungen und gehören die Werthe einer Horizontalreihe unmittelbar auf einanderfolgenden Versuchen an.

1) Das specifische Gewicht des Glases der Ueberführungsröhren war 2,521.

Zog man aus diesem Glase Glasstäbchen, so zeigten diese ein größeres specifisches Gewicht. Die Zunahme war um so größer, je dünner die Stäbchen waren. Vielleicht ist der Grund einfach darin zu suchen, daß Alkali sich in der Flamme der Glasbläserlampe verflüchtigt hatte. Das specifische Gewicht des Glasstäbchens, auf das sich die folgenden Beobachtungen beziehen, war 2,558; bei einem anderen von 0,17^{mm} Durchmesser sogar 2,685.

$$2r_{12} = 0^{\text{mm}},6772 \quad 2r_{23} = 0^{\text{mm}},5274 \quad \varphi = 4^{\circ} 27',1$$

$$2q = 0^{\text{mm}},7272$$

$$L_{12} = 101^{\text{mm}} \quad L_{23} = 101^{\text{mm}} \quad \text{Temp.} = 18^{\circ},9$$

q	Δh_{12}	t_{12}	Δh_{23}	t_{23}
$s = 3.$				
20	48,62	20",64	1,72	18",64
-20	-50,60	18",00	-1,92	18",48
10	21,34	17",05	0,64	17",36
-10	-23,32	17",76	-0,80	16"
$s = 1.$				
20	46,48	8",92	1,76	9"
-20	-48,84	8",16	-1,86	8",72

Bezeichnet man mit q_{12} und q_{23} den Querschnitt des Ueberführungsrohres zwischen den Elektroden 1 und 2 und den Elektroden 2 und 3, so folgt aus obigen Angaben $\frac{q_{12}}{q_{23}} = 0,865$, so daß also beide Röhrentheile bei gleicher Länge nicht bedeutend verschiedenen Querschnitt besaßen. Die Ueberführung in dem Rohr mit ringförmigem Querschnitt ist jedoch 30 Mal größer als die in dem anderen Rohr. Die Dauer des Steigens für die Ueberführung in diesem letzteren läßt sich jedoch wegen der geringen Steighöhe nicht genau bestimmen.

Andere Versuchsreihen ergaben ähnliche Resultate. Man sieht daraus, daß mit der Größe der Oberfläche der Röhrenwandung die Ueberführung bedeutend zunimmt.

12.

Schaltet man außer dem Ueberführungsapparate noch andere Widerstände in den Schließungsbogen der Leidener Batterie ein, so wird dadurch die Entladungszeit vergrößert und die Steighöhe verkleinert, indem jetzt ein größerer Theil der fortgeführten Wassermasse durch die Schwerkraft wieder zurückgeführt wird.

Die folgenden Beobachtungen wurden an einem mit destillirtem Wasser gefüllten Apparate angestellt, wenn in den Schließungsbogen der Leidener Batterie nach und nach mit destillirtem Wasser gefüllte Röhren von denselben Dimensionen, wie das Ueberführungsrohr, eingeschaltet wurden,

und die Elektrizität also, wenn man den metallischen Theil des Schließungsbogens vernachlässigt, entweder den nothwendigen Widerstand oder das doppelte, dreifache, vierfache desselben zu überwinden hatte.

Wegen der Veränderlichkeit der Leitungsfähigkeit des Wassers wurden aber außerdem mit einem Spiegelmultiplikator und einem constanten Strom in der oben (§. 7) erwähnten Weise die Widerstände W_1 W_2 W_3 der eingeschalteten Flüssigkeitsstrecken bestimmt und mit dem Widerstande W der Wassersäule im Ueberführungsrohre verglichen.

In der folgenden Tabelle sind über den die Steighöhe gebenden Columnen die Widerstände angegeben, welche der Entladungsstrom der Leidener Batterie außer dem metallischen Theile der Leitung zu überwinden hatte. Die unmittelbar darunter stehenden Zahlen geben den Widerstand der sämmtlichen in den Schließungsbogen eingeschalteten Wassersäulen, den der Wassersäule im Ueberführungsrohre = 1 gesetzt.

Die Steighöhen Δh sind wieder in Scalentheilen des Glasmikrometers ausgedrückt, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen, die Zeit des Steigens t in Sekunden. Die angegebenen Werthe sind das Mittel aus 6 Beobachtungen. Die Angaben einer Horizontalreihe gehören Versuchen an, die unmittelbar auf einander folgten. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6).

$$2r = 0^{\text{mm}},9$$

$$L = 100^{\text{mm}}$$

$$\varphi = 5^{\circ} 43',5$$

$$\text{Temp.} = 16^{\circ},5$$

q	W = 1		$W + W_1$ = 2,435		$W + W_1 + W_2$ = 5,263		$W + W_1 + W_2 + W_3$ = 18,263	
	Δh	t	Δh	t	Δh	t	Δh	t
$s = 3.$								
60	23,67	1",43	21,53	3",6	14,87	4",8	11,87	7",67
-60	18,78	1",73	17,18	2",93	14,80	5",0	11,83	7",33
20	5,71	1",57	4,77	2",43	4,28	4",40	2,68	9",47
-20	6,12	1",52	5,52	2",25	3,75	4",47	2,55	7",87
$s = 1$								
20	4,30	1",10	4,72	2",07	4,20	2",17	3,68	5",0
-20	5,15	0",8	4,67	1",00	4,32	1",43	3,22	4",87

Man sieht aus diesen Versuchen, daß *die Steighöhe und die Geschwindigkeit des Steigens mit wachsendem Widerstande des Schließungsbogens abnehmen*, besonders bei geringerer Dichtigkeit der Elektrizität auf der innern Belegung der Leidener Batterie. Die Abnahme der Steighöhe ist jedoch bei geringen Widerständen ¹⁾ nur unbedeutend, während die Dauer des Steigens schon beträchtlich vergrößert wird.

13.

Bei allen bisher erwähnten Versuchen war die Batterie entweder vollständig entladen nach Ablauf der Zeit, während welcher die Flüssigkeit gestiegen war, oder es fand sich nur noch eine unbedeutende Elektrizitätsmenge auf der inneren Belegung derselben.

Vergrößert man aber den Widerstand des Schließungsbogens durch Einschaltung noch größerer Widerstände, so wird die Entladungszeit so vergrößert, daß sich nach dem Aufhören des Steigens noch Elektrizität auf der inneren Belegung der Leidener Batterie vorfindet, und dieser Rückstand kann unter Umständen sehr beträchtlich seyn. Natür-

1) In einer früheren Mittheilung über den vorliegenden Gegenstand (Monatsberichte der Berl. Acad. 1861, S. 8) habe ich bei Ableitung des Gesetzes, daß die Ueberführung mit der Länge des Ueberführungsrohres zunimmt, angenommen, daß das Einschalten einer Wassersäule von den erwähnten Dimensionen die Ueberführung nicht änderte, indem ich durch Mangel an passenden isolirenden Glasröhren verhindert war, die oben (§. 9) erwähnte strengere Methode anzuwenden. Ich war damals noch nicht mit der Aenderung der Ueberführung durch Auflösung des Glases bekannt, und hatte, um constante Resultate zu erhalten, immer Wasser angewandt, das längere Zeit gestanden hatte. Bei vorläufigen Versuchen hatte sich die Steighöhe so wenig geändert, wenn noch andere Wassersäulen außer derjenigen des Ueberführungsapparates in den Schließungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet wurden, daß ich diese Aenderungen auf Beobachtungsfehler schieben mußte, und also wohl berechtigt war den Einfluß des veränderten Widerstandes des Schließungsbogens zu vernachlässigen. Die Resultate jener Versuche sind auch genau dieselben, wie die nach der strengeren Methode erhaltenen. Ueberhaupt mußte die Auffassung der in jener Mittheilung enthaltenen Versuche naturgemäß modificirt werden, sobald dabei Erscheinungen mitberücksichtigt werden mußten, die mir damals theilweise noch nicht bekannt waren.

lich
höh
des
Stel
sind
für
0mm
Sch
san
nah
phe
es
läng
zu
gick
Ste
lich
trich
Ueb
Die
trich
Die
wen
den
lich
Ent
kun
Ent
Sch
der
Rul
1)

lich zeigt sich dann eine noch gröfsere Abnahme der Steighöhe und der Geschwindigkeit des Steigens.

Alkohol hat eine Leitungsfähigkeit, die kleiner als die des destillirten Wassers ist und sich auch weniger durch Stehen der Flüssigkeit in den Glasröhren ändert. Deshalb sind mit Alkohol gefüllte Thermometerrohre sehr geeignet für grofse Widerstände. Als ein Thermometerrohr von $0^{\text{mm}},51$ Durchmesser und 400^{mm} oder 800^{mm} Länge in den Schliessungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet wurde, sank die Steighöhe an einem Ueberführungsapparate von nahe denselben Dimensionen, wie der im vorigen Paragraphen erwähnte, von 41,3 auf 6 oder 3,4 Scalentheile und es dauerte mehrere Minuten, ehe die Batterie entladen war.

Daraus folgt, dafs wenn man die Flüssigkeitsstrecke verlängert, welche die Elektrizität in dem Ueberführungsrohre zu durchlaufen hat, und ihr einen kleineren Querschnitt giebt, die Entladungszeit vergrößert wird und dadurch die Steighöhe verkleinert werden kann. Diefs tritt um so deutlicher hervor, je schlechter das angewandte Wasser die Elektrizität leitet, je reiner es also ist.

Man kann daher durch Verlängern und Verengern des Ueberführungsrohres die Steighöhe nicht beliebig vergrößern. Die Entladungszeit ist kürzer, wenn die Dichtigkeit der Elektrizität auf der Batterie gröfser ist, und es wird also die Dichtigkeit von grofsem Einflufs auf die Steighöhe seyn, wenn sich im Schliessungsbogen grofse Widerstände befinden. Die Versuche bestätigen diefs vollständig.

Es verhält sich mit der Fortführung des Wassers ähnlich, wie mit der Ablenkung der Magnetnadel durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie¹⁾, wo die Ablenkung auch bei mäfsigen Widerständen unabhängig von der Entladungszeit bleibt, so bald diese sehr klein gegen die Schwingungsdauer der Nadel ist, und die Nadel während der ganzen Entladungszeit sich also sehr wenig aus ihrer Ruhelage entfernt hat.

Auch bei der Ueberführung durch den Entladungsstrom

1) W. Weber, Elektrodyn. Maafsbestimmungen 1846, S. 85.

der Leidener Batterie wird, wenn die Entladungszeit kurz gegen die Dauer des Steigens ist, so daß innerhalb derselben keine oder doch nur sehr wenig Flüssigkeit vermöge der Schwerkraft zurückfließen kann, die Steighöhe bloß abhängig seyn von der Quantität Elektricität, die durch das Ueberführungsrohr fließt und unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität auf der Leidener Batterie.

Die oben (§. 8) angeführten Versuche zeigten, daß die Entladungszeit bei den angewandten Apparaten wegen des großen Widerstandes der Flüssigkeit im Ueberführungsrohre noch nicht kurz genug war, denn es läßt sich noch ein Einfluß der Dichtigkeit der auf der Batterie angesammelten Elektricität auf die Steighöhe erkennen.

Ich will hierbei bemerken, daß unter Umständen auch Fälle eintreten können, wo mit wachsender Dichtigkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Leidener Batterie die Steighöhe abnimmt statt zuzunehmen. Ich schaltete in den Schließungsbogen der Leidener Batterie außer einem Apparate, dessen mit destillirtem Wasser gefülltes Ueberführungsrohr von 100^{mm} Länge und 0^{mm},9 Durchmesser schon längere Zeit benutzt worden war, noch eine Luftstrecke von 0^{mm},5 Länge zwischen 2 Nähnadelspitzen ein. Die Steighöhe betrug bei der Elektricitätsmenge 10 in 3 Flaschen 7,4 Scalentheile, und bei derselben Elektricitätsmenge und 1 Flasche nur 4,7 sc. Ohne eingeschaltete Luftstrecke war kein so bedeutender Unterschied zu bemerken, obwohl auch hier bei 3 Leidener Flaschen $\Delta h = 8$ sc und bei 1 Leidener Flasche $\Delta h = 6,7$ sc gefunden wurde. Die Versuche wurden mehrfach mit demselben Erfolge wiederholt, und es rührten diese Verschiedenheiten in der Steighöhe auch nicht von einer Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers her, da ich abwechselnd 3 und 1 Leidener Flasche anwandte.

Der Grund dieser Erscheinung scheint mir vielmehr darin zu liegen, daß sich mit der Dichtigkeit der Elektricität auf der inneren Belegung der Leidener Batterie auch die Natur des Entladungsstromes geändert hatte, und das verschiedene

Ansehen des Funkens an der kleinen 0^m,5 langen Luftstrecke bestätigte diese Vermuthung.

Auch schien es mir, nach dem Funken zwischen den Kugeln des Fallapparats zu urtheilen, durch welchen die Leidener Batterie entladen wurde, als ob öfter Entladungen aufgetreten wären, die Paalzow¹⁾ mit dem Namen alternirende bezeichnet, selbst wenn der Schließungsbogen nur aus den nothwendigen Metalldrähten und dem Ueberführungsrohre bestand.

Es ist leicht möglich, daß ein Theil der Unregelmäßigkeiten, die ich in der Ueberführung unter scheinbar denselben Verhältnissen beobachtet habe, seinen Grund in den eben erwähnten verschiedenen Arten des Entladungsstroms der Leidener Batterie findet.

Man würde darüber mit der von Paalzow²⁾ angegebenen Methode entscheiden können, wenn man außer dem Ueberführungsapparate noch eine mit verdünnten Gasen gefüllte Röhre in den Schließungskreis der Leidener Batterie einschaltete, jedoch tritt dann wieder die Schwierigkeit auf solche Röhren von constantem Widerstand herzustellen, so daß es immer fraglich bleibt, ob dieser Weg zu befriedigenden Resultaten führen wird.

14.

Reiner Alkohol (No. 1) war aus käuflichem absoluten Alkohol durch Destillation über gebranntem Kalk dargestellt worden, und hatte bei 19° C. ein specifisches Gewicht von 0,795 verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Dieser Alkohol (No. 1), den ich der Güte des Hrn. Dr. Stahlschmidt verdankte, wurde durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie in derselben Richtung wie Wasser fortgeführt. Ebenso verhielt sich Alkohol (No. 2) von specif. Gewicht 0,83, wie man ihn zur Darstellung wohlriechender Wasser benutzt, der also auch keine fremden Bestandtheile außer Wasser enthalten haben wird. Die Ueberführung findet bei diesen Flüssigkeiten also eben-

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 585.

2) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 572.

falls im Sinne der positiven Elektrizitätsströmung statt, jedoch sind wegen des größeren Leitungswiderstandes die Steighöhe und die Dauer des Steigens meist größer unter sonst gleichen Verhältnissen. Die Gesetze, nach denen dies geschieht, sind dieselben wie bei destillirtem Wasser, wie ich mich durch mehrfache Versuchsreihen überzeugt habe.

Die erhaltenen Zahlen mögen der Raumerparnis we-
gen unangeführt bleiben. Sie ergeben jedoch auch Aende-
derungen in der Ueberführung, wenn die Flüssigkeit längere
Zeit in den Röhren gestanden hat, obwohl diese Aenderun-
gen nicht so groß und schnell sind, wie bei Wasser. Zum
Theil liegen sie wohl in der Anziehung, die der Alkohol
auf den Wasserdampf der Luft ausübt, vielleicht aber auch
in einer Auflösung des Glases oder darin, daß der Alkohol
in der Nähe der Röhrenwandung eine andere Concentra-
tion hat, als in der Mitte der Röhre. Die letztere Ansicht
würde durch die von Wagenmann ¹⁾ und mir ²⁾ beobach-
tete Erscheinung eine Stütze finden, daß, wenn man Alko-
hol durch Sand oder gebrannten Thon gehen läßt, der ab-
fließende Alkohol einen geringeren Wassergehalt, wie der
ursprüngliche, zeigt.

15.

Durch Zusatz von Säuren oder Salzen zum destillirten
Wasser wird die Steighöhe bedeutend vermindert, und da-
bei steigt die Flüssigkeit meist so schnell, daß man die
Dauer des Steigens nicht mehr bestimmen kann.

Folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Ap-
parate, der nach und nach mit Kochsalzlösung von steigen-
der Concentration gefüllt wurde. Ueber den einzelnen Co-
lumnenn steht die Menge m reines Kochsalz, die in 100^{er} der
Flüssigkeit enthalten war, sowie die Leitungsfähigkeit k
der Flüssigkeit, wenn die des destillirten Wassers = 1 ge-
setzt wird. Die letzteren Zahlen wurden in der oben (§. 7)
angegebenen Weise bestimmt mit einer 80gliedrigen Gro-
ve'schen Säule und einem Multiplicator von 10080 Win-

1) Pogg. Ann. Bd. 24, S. 600.

2) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 60.

dungen und astatischer Nadel mit Spiegelablesung¹⁾. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6).

$2r = 0^{\text{mm}},9$		$\varphi = 5^{\circ} 5'$	
$L = 200^{\text{mm}}$		Temp. = 15°	
$s = 2$	$m = 0$	$m = 0^{\text{gr}},01$	$m = 0^{\text{gr}},02$
q	$k = 1$	$k = 6,76$	$k = 10,21$
	Δh	Δh	Δh
40	(70)	3,4	1,15
-40		-3,4	-1,0
20	(35)	1,6	0,45
-20		-1,4	-0,55

Die eingeklammerten Steighöhen für reines Wasser sind aus der Steighöhe für $q = \pm 10$ abgeleitet. Bei einem Gehalte von 0,1 Proc. Kochsalz und $k = 58,7$ war keine Ueberführung mehr zu beobachten.

Mit demselben Apparate und Lösungen von Kupfervitriol erhielt ich folgende Resultate, wo m wieder die in 100^{gr} der Flüssigkeit enthaltene Menge wasserfreien Salzes bezeichnet.

$s = 2$	$m = 0^{\text{gr}},005$	$m = 0^{\text{gr}},01$
q	$k = 2,3$	$k = 3,7$
	Δh	Δh
40	7	1,7
-40	-6,3	-2,6
20	2,9	1,1
-20	-2,8	-1,3

Bei einem Gehalte von 0,1 Proc. wasserfreien Kupfervitriols und $k = 39,1$ war keine Ueberführung mehr zu beobachten.

Es mögen hier auch noch die Beobachtungen an demselben Apparate für verdünnte Schwefelsäure folgen, wo m den Procentgehalt der Flüssigkeit an wasserfreier Säure bezeichnet.

1) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 19.

$n = 2$	$m = 0,002$	$m = 0,004$	$m = 0,016$
q	$k = 3$ Δh	$k = 7,6$ Δh	$k = 28,6$ Δh
40	29,25	15,4	2,3
-40	-30,2	-15,3	-2,2
20	12,6	8	1
-20	-15,3	-8	-1,1
10	5	3,6	0,6
-10	-5,6	-3,7	-0,5

Bei einem Gehalte von 0,04 Proc. wasserfreier Säure und $k = 146$ war keine Ueberführung mehr zu bemerken.

Alle diese Zahlen können auf keine große Genauigkeit Anspruch machen, weil man die Reibung und die Beschaffenheit des angewandten destillirten Wassers nicht als dieselbe in allen Versuchen annehmen kann.

Man sieht jedoch, wie mit der Zunahme des Salzgehaltes die Steighöhen und der spezifische Leitungswiderstand der Flüssigkeit abnehmen.

Wenn keine Ueberführung mehr stattfindet, so beobachtet man ein Steigen oder besser Zucken des Flüssigkeitsmeniskus um 0,2 Scalentheile, die Leidener Batterie mag mit positiver oder negativer Elektrizität geladen seyn.

Durch Zusatz von Kalihydrat zu reinem Alkohol wird ebenfalls die Ueberführung schwächer und bei noch größserem Zusatz hört sie ganz auf, während die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit zunimmt.

16.

Mit einem empfindlichen Multiplicator untersucht zeigten die in das destillirte Wasser tauchenden Platindrähte einen schwachen Polarisationsstrom, ohne dass man aber im Stande wäre, selbst nach längerem Gebrauche des Apparates, Gasblasen zu entdecken. Die Quantitäten Elektrizität, die im Laufe verschiedener Versuchsreihen durch einen Apparat gehen, sind aber so groß, dass man wohl sichtbare Gasblasen hätte erwarten dürfen. Ich bin deshalb zu glauben geneigt, dass ein Theil der Elektrizität zur Elektrolyse des Wassers verwandt wird, wie es der Polarisationsstrom an-

deutet, ein anderer Theil dagegen von der Flüssigkeitssäule, wie von einem Metalldrahte, geleitet wird.

Im Dunklen war an den Platindrähten keine Lichterscheinung bemerkbar. Bei kürzeren Flüssigkeitsstrecken erscheinen Gasblasen an den Platinelektroden. Sind die durchlaufenen Flüssigkeitsstrecken sehr kurz und dünn, so scheiden sich in dem Wasserfaden selbst Gasblasen ab, die wohl von absorbirter Luft herrühren, da sie bei längerem Stehen oft verschwinden.

Wasser und Alkohol bewegen sich übrigens auch im Sinne der positiven Elektricitätsströmung, wenn man statt den Strom der Leidener Batterie hindurchgehen zu lassen, den Conductor und das Reibzeug der Elektrisirmaschine mit den Platinelektroden des Ueberführungsrohres in Verbindung setzt und die Scheibe der Maschine dreht. Man kann mit diesem »Strom der Elektrisirmaschine«, wie er in der Folge heißen mag, leicht eine Verschiebung von mehreren Millimetern hervorbringen, die also dem unbewaffneten Auge leicht sichtbar ist.

Die Steighöhe blieb dieselbe, mochte die Flüssigkeit in dem Gefäße mit constantem Niveau bei einem Ueberführungsrohre von 0^{mm},9 Durchmesser und 100^{mm} oder 200^{mm} Länge nur eben mit der Spitze eines dünnen Platindrahtes in Berührung stehen, oder in die Flüssigkeit eine Spirale aus Platinblech so tief, wie möglich, eingetaucht werden. Auch war kein bemerkenswerther Unterschied vorhanden, mochte die Leidener Batterie positiv oder negativ geladen seyn. Im allgemeinen giebt die sinkende Flüssigkeit leicht etwas größere Werthe für h , da das Steigerrohr schwer benetzt zu erhalten ist.

17.

Man kann nun die Ueberführung des Wassers und Alkohols in den oben (§. 3) beschriebenen Ueberführungsapparaten auch mit constanten galvanischen Strömen zeigen, wenn man hinreichend große elektromotorische Kräfte anwendet. Ich war durch die Güte des Hrn. Prof. E. du Bois-Reymond in den Stand gesetzt, 80 Grove'sche

Elemente anwenden zu können. Läßt man den Strom dieser Säule durch einen Ueberführungsapparat von der §. 3 beschriebenen Einrichtung gehen, so beobachtet man eine Bewegung der Flüssigkeit im Sinne des positiven Stromes, und es nimmt nach einiger Zeit der Meniskus derselben im Steigerrohr einen bestimmten Stand ein.

Der elektrische Strom wurde gleichzeitig durch den Ueberführungsapparat und einen sehr empfindlichen Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung geleitet, so daß man die Stromstärke bestimmen konnte, die in den meisten Fällen von der Ordnung des Nervenstromes war oder noch geringer. Dieselbe blieb für dieselbe Anzahl Grove'scher Elemente nahe constant, da die Polarisation der Platinelektroden im ungünstigsten Falle (bei geringer Anzahl der Elemente und langer Dauer des Stromes) ein paar Scalentheile betrug wegen der großen elektromotorischen Kräfte, welche den Strom erzeugten.

Um zu sehen, in welcher Weise die Ueberführung von der Stromstärke abhinge, wurde dieselbe dadurch verändert, daß bald 80 bald 40 Grove'sche Elemente angewandt wurden.

Die folgenden Bezeichnungen sind dieselben wie früher (§. 6 u. 9), nur ist jetzt unter der Steighöhe Δh die constante Stellung des Flüssigkeitsmeniskus zu verstehen über oder unter seiner Ruhelage. Die vertikale Höhe, um welche derselbe gestiegen oder gesunken ist, wird also durch $\Delta h \sin \varphi$ gemessen und die Elektrizität führt ebensoviel Flüssigkeit durch das Ueberführungsrohr, wie der Druck einer Flüssigkeitssäule von der Höhe $\Delta h \sin \varphi$ vermöge der Schwerkraft.

Bezeichnet man mit J die Stromintensität in abgelesenen Scalentheilen, so beobachtete ich bei einem mit destillirtem Wasser gefüllten Apparate mit 3 Platinelektroden und einem Ueberführungsrohre von überall gleichem Caliber folgende Steighöhen $\Delta h_{1,3}$ und $\Delta h_{2,3}$, je nachdem der Strom durch die ganze Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden p_1 und

p_2 ging, oder durch die halbe Flüssigkeitssäule zwischen den Elektroden p_2 und p_3 .

$$2r = 0\text{mm},897 \quad \varphi = 5^\circ 26',5 \\ L_{12} = 90\text{mm} \quad L_{23} = 100\text{mm} \quad \text{Temp.} = 14^\circ$$

Angewandte Kette	J_{12}	Δh_{12}	J_{23}	Δh_{23}
80 Grove's	58,65	5,60	139,87	5,875
40 Grove's	27,07	2,85	64,53	2,875

Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 12 Beobachtungen, 6 positiven und 6 negativen Werthen von Δh .

Man sieht daraus, daß die Steighöhe proportional der Stromintensität ist unter sonst gleichen Verhältnissen, ganz wie es Wiedemann¹⁾ bei Diaphragmen und constanten galvanischen Strömen gefunden hat. Aehnliche Versuchsreihen ergaben dasselbe Resultat.

Man sieht ferner, daß bei verschiedener Länge der vom elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeitsstrecke die Steighöhe proportional der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette ist, unter sonst gleichen Verhältnissen²⁾.

18.

Es wurde ferner der elektrische Strom der Grove'schen Säule durch Apparate geleitet, bei denen das Ueberführungsrohr aus 2 Theilen von verschiedenem Durchmesser bestand, wie sie oben (§. 10) schon beschrieben worden sind. Die Länge dieser beiden Theile war jedoch nicht gleich, da ja, wie eben gezeigt wurde, die Ueberführung durch den constanten Strom bei derselben elektromotorischen Kraft unabhängig von dieser Länge ist.

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 342.

2) In der angeführten Tabelle ist Δh_{12} ein wenig kleiner als Δh_{23} , weil die Platinelektrode p_1 sich in der Kugel N des Gefäßes mit constantem Niveau, statt an dem Korke B des Ueberführungsrohres (Fig 2 Taf. VIII) befand. Die hintere Strecke des Ueberführungsrohres bestand also eigentlich aus einem kurzen weiteren und einem längeren engeren Theile. In weiteren Röhren wird aber von derselben elektromotorischen Kraft weniger übergeführt, unter sonst gleichen Verhältnissen, wie später (§. 18) gezeigt werden wird.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an verschiedenen Ueberführungsrohren und destillirtem Wasser. Die erste Columnne enthält die Nummer der Beobachtung, die zweite unter L die Länge der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke, die dritte und vierte unter $2r$ und $2R$ den Durchmesser des Ueberführungs- und Steigerobres. φ ist die Neigung des Steigerohres gegen den Horizont, $Temp.$ die Temperatur des Apparates in Centesimalgraden, n die Anzahl der angewandten Grove'schen Elemente, J die am Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung gemessene Stromintensität in Scalentheilen und Δh die beobachtete Steighöhe in Scalentheilen des Glasmikrometers, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen.

Die angegebenen Werthe von Δh sind das Mittel aus wenigstens 12 Versuchen, 6 positiven und 6 negativen Werthen von Δh . Die Beobachtungen No. 3 und 7, sowie No. 8 und 9 wurden an denselben Apparaten angestellt. Das Glas der Ueberführungsrohren war bei den Beobachtungen No. 7, 8 und 9 etwas anders und schwerer schmelzbar, als bei den übrigen.

No.	L	$2r$	$2R$	φ	Temp	n	J	Δh	b
	mm	mm	mm					sc	mm
1	96	0,376	0,376	9° 6',5	17°,9	81	4,54	20,15	0,00006086
2	»	»	»	8 52,8	16 ,3	78	2,5	19,508	0,00005947
3	»	»	»	8 49,7	15	78	10,65	18,075	0,00005546
4	100	0,897	0,897	4 26,5	15 ,8	78	15,4	7,335	0,00006398
5	»	»	»	5 14	16 ,5	78	19,4	5,850	0,00006011
6	»	»	»	5 26,5	14 ,1	80	20,6	5,875	0,00005969
7	305	1,775	0,376	8 49,7	15	78	47,1	0,940	0,00006443
8	230	1,888	1,888	2 38,5	16	78	37,7	2,385	0,00005486
9	230	1,990	1,888	2 38,5	16	78	32,9	2,310	0,00005901

Mittel 0,00005974

Nimmt man an, daß die Steighöhe umgekehrt proportional mit dem Quadrat des Radius der Ueberführungsrohren ist bei derselben elektromotorischen Kraft, so hat man also die vertikale Höhe b , um welche die elektromotorische Kraft eines Grove'schen Elementes in Röhren von 1^{mm} Radius das Wasser hebt, wenn man die erwähnten

Bezeichnungen beibehält, gegeben in Millimetern durch den Ausdruck

$$b = \frac{1}{22,9} \cdot \frac{r^2}{n} \cdot \Delta h \cdot \sin \varphi.$$

Die so aus den Beobachtungen berechneten Werthe von b finden sich in der letzten Columne obiger Tabelle zusammengestellt, und man sieht, daß sie nahe denselben Werth haben, also wirklich die *Steighöhe nahe proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist bei derselben elektromotorischen Kraft*.

Ich bemerke dabei, daß möglicher Weise dies Gesetz nicht mehr gültig ist bei weiteren Röhren und unter andern Verhältnissen, als diejenigen waren, unter welchen vorliegende Versuche angestellt wurden, da es eigentlich nichts weiter ausdrückt, als daß die elektromotorische Kraft eines Grove'schen Elementes durch eine Glasröhre von 1^{mm} Radius in der Zeiteinheit ebensoviel destillirtes Wasser hindurchführt, wie eine Wassersäule von der Höhe b vermöge der Schwerkraft. Diese letztere Wassermenge hängt jedoch wie die Untersuchungen von Hagen¹⁾, Poiseuille²⁾, Hagenbach³⁾ u. A. gezeigt haben, von sehr vielen Umständen, besonders aber von der Temperatur, ab, so daß man es bei diesen Ueberführungen durch strömende Electricität mit sehr complicirten Erscheinungen zu thun hat.

Bleibt das Wasser längere Zeit in den Röhren, so daß es also Glas auflöst, so wird wegen der größeren Leitungsfähigkeit die Stromstärke größer, die Steighöhe selbst kleiner unter sonst gleichen Verhältnissen (vergl. weiter unten §. 25), und man findet zugleich die Flüssigkeit schwerer beweglich. Die angegebenen Beobachtungen wurden deshalb alle an frisch gefüllten Apparaten oder solchen angestellt, in denen das Wasser höchstens 30^h gestanden hatte. Die größeren Werthe für b kommen dem reineren Wasser

1) Pogg. Ann. Bd. 46, S. 423. 1839. Abhandl. d. Berl. Akad. 1854.

2) Ann. de chim. S. III, T. VII, p. 50. 1843. Pogg. Ann. Bd. 56, S. 424.

3) Pogg. Ann. Bd. 109, S. 385. 1860.

zu, so daß man im Mittel etwa $b = 0^{\text{mm}},000061$ für destillirtes Wasser und Glasröhren annehmen kann.

19.

Die Steighöhe wurde nun auch in Apparaten mit Ueberführungsröhren von ringförmigem Querschnitte bestimmt, indem, wie früher bei den Versuchen mit dem Entladungsstrom der Leidener Batterie, Glasstäbchen von gemessenen Dimensionen in das Ueberführungrohr eingeschoben wurden.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an Apparaten, die frisch mit destillirtem Wasser gefüllt worden waren. 2ρ ist der Durchmesser des Glasstäbchens. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie in §. 18. Die mit einem * versehenen Werthe von Δh sind nicht direct abgelesen, sondern durch Division mit $\cos \varphi$ aus der horizontalen Verschiebung des Kathetometerschlittens abgeleitet, welche nöthig war, um den Meniskus in seiner höchsten und tiefsten Stellung an derselben Stelle des Gesichtsfeldes des Beobachtungsmikroskopes zu sehen. Die Steighöhe war in diesen Fällen nämlich so groß, daß man nicht mehr beide Stellungen des Meniskus gleichzeitig übersehen konnte.

No.	L	$2r$	2ρ	$2R$	φ	Temp.	n	J	Δh	b
1	116	0,799	0,341	0,799	$2^{\circ} 24',4$	$15^{\circ},8$	78	7,1	23,75	$0,00007254$
2	"	"	0	"	"	"	"	11,7	15	$0,00005620$
3	100	0,897	0,341	0,897	$5^{\circ} 14'$	$16^{\circ},5$	78	14,9	9,957	$0,00008748$
4	"	"	0	"	"	"	"	19,4	5,850	$0,00006011$
5	100	0,897	0,651	0,897	$5^{\circ} 7',1$	$18^{\circ},5$	77	6,68	57,37*	$0,0002645$
6	"	"	0	"	"	"	"	21,50	5,490	$0,00005590$
7	100	0,897	0,727	0,897	$5^{\circ} 25',9$	8°	77	46,42	70,41*	$0,0002606$
"	"	"	0	"	"	"	"	93,62	5,520	$0,00003961$

In der letzten Columnne steht unter b die Höhe in Millimetern angegeben, bis zu welcher das Wasser in einer Röhre von 1^{mm} Radius steigen würde, wenn sich die Steighöhen umgekehrt wie die Quadrate der Röhrenradien verhielten. Bei den Röhren mit ringförmigem Querschnitt ist dabei dieser Werth von b berechnet für ein Rohr von gleichem, aber kreisförmigem, Querschnitt.

Man sieht daraus, daß die Ueberführung in den Röhren mit ringförmigem Querschnitte viel größer ist, und daß bei demselben Querschnitte des Ueberführungsrohres die Steighöhe mit der Größe der inneren Röhrenoberfläche zunimmt, analog den Erscheinungen bei der Fortführung durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie (§. 16).

20.

Um zu sehen, in welcher Weise die Ueberführung von der Substanz der Röhre abhinge, überzog ich das Ueberführungsrohr innen mit einer äußerst dünnen Schellackschicht, indem mit Hilfe einer Luftpumpe sehr verdünnte alkoholische Schellacklösung durch dieselbe getrieben wurde. Erschien die Röhrenwand gleichförmig benetzt, so wurde kalte und später warme Luft hindurchgesogen, so daß der Alkohol verdampfte und der Schellack an der Oberfläche weich wurde. Darauf wurde nach dem Erkalten des Rohres noch einmal verdünnte Schellacklösung hindurchgesogen und die ganze Operation wiederholt. Zwei in dieser Weise präparirte Ueberführungsrohren wurden zu den folgenden Versuchen benutzt, nachdem sie mit Wasser gefüllt worden und die Entladung einer sehr stark geladenen Leidener Flasche hindurchgeleitet war, um die etwa auf den Platinelektroden haftende Schellackschicht zu zersprengen.

Nach der Bestimmung der Steighöhe, wurde der Durchmesser der engeren Röhre mit einem Quecksilberfaden bestimmt. Bei der weiteren Röhre, wo die Schellackschicht sehr dünn und auch wohl die Glasoberfläche nicht überall davon bedeckt war, wurde der Durchmesser der Glasröhre als Durchmesser des innen mit Schellack überzogenen Rohres angenommen.

Als Steigerrohr wurde bei diesen Apparaten eine Glasröhre von etwa 0^{mm},9 Durchmesser benutzt, die auf die gewöhnliche Weise gereinigt und benetzt war, und mittelst eines durchbohrten Korkes auf das vordere Ende des Ueberführungsrohres aufgeschoben wurde, wie es Fig. 5 Taf. VIII zeigt.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen für frisch eingefülltes Wasser. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie in §. 18, die angegebenen Werthe von Δh das Mittel aus 12 Versuchen.

No.	L	$2r$	φ	Temp.	n	J	Δh	b
	mm	mm					sc	mm
1	79	0,457	7° 50'	16°,4	81	11,01	21,58	0,00008285
2	100	0,897	6 23	17 ,1	81	26,95	6,27	0,00007561
Mittel								0,00007923

Man sieht daraus, daß die Ueberführung des Wassers in Schellackröhren größer, als in Glasröhren ist.

Es ist mir nicht gelungen Glasröhren in derselben Weise, wie mit Schellack, mit anderen Substanzen zu überziehen, so daß ich ein Rohr von gleichmäßigem Caliber erhalten hätte. Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst, den ich besonders gern angewandt hätte, hat den Uebelstand, daß der Schwefel sich beim Verdampfen des Lösungsmittels immer in kleinen Krystallen an die Glaswand ansetzt.

Es mag deshalb noch folgender Versuch hier eine Stelle finden, wiewohl ich gestehe, daß er nicht so beweisend wie der eben angeführte ist.

Ich überzog ein Ueberführungsrohr inwendig mit einer sehr dünnen Silberschicht nach dem Petitjean'schen Verfahren¹⁾, indem das sorgfältig gereinigte Glasrohr mit der kalten Versilberungsflüssigkeit gefüllt und mehrere Tage hindurch in horizontaler Lage sich selbst überlassen wurde. Die Silberschicht war nicht an allen Stellen gleich durchscheinend, so daß also der Ueberzug nicht ganz gleichmäßig war. Die an ihm haftende Flüssigkeit wurde durch Durchsaugen von destillirtem Wasser durch das Ueberführungsrohr mit Hilfe der Luftpumpe und längeres Verweilen desselben in destillirtem Wasser möglichst entfernt. Verband man die Platinelektroden dieses versilberten und getrockneten Ueberführungsrohres mit den Polen einer 80gliedrigen Grove'schen Säule und schaltete gleichzeitig einen

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 313.

empfindlichen Multiplicator in den Stromkreis ein, so war keine Ablenkung an diesem zu bemerken, wohl weil das Silber in einzelnen getrennten Partikelchen an der Glaswand haftete.

Mit diesem Ueberführungsrohre wurde dann ein Apparat von der in §. 3 beschriebenen Einrichtung zusammengestellt, nachdem dasselbe in derselben Weise, wie die Schellackröhre, mit einem benetzten Steigerohr von Glas von etwa 0^{mm},8 Durchmesser versehen worden war.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an dem mit destillirtem Wasser gefüllten Apparate. Die Bezeichnungen sind dieselben wie oben.

No.	L	2r	φ	n	J	Δh	b
	mm	mm					
1	67	0,459	8° 45'	81	18	12,61	0,00005453
2	67	0,466	"	"	31	8,60	0,00003837

Als Durchmesser des Rohres wurde der Durchmesser der unversilberten Glasröhre angenommen. Die erhaltenen Werthe von *b* sind also zu groß gefunden.

Man sieht aus den Zahlen, die freilich nicht gut mit einander übereinstimmen, daß in einer Silberöhre das Wasser weniger fortgeführt wird in der Richtung des positiven Stromes als in einer Glasröhre unter sonst gleichen Verhältnissen.

Uebrigens führt in Schellack und Silberöhren auch der Entladungsstrom der Leidener Batterie oder der Strom der Elektrisirmaschine destillirtes Wasser von der positiven zur negativen Elektrode des Ueberführungsrohres.

21.

Man kann nun die Abhängigkeit der Größe der Ueberführung von der Natur des Stoffes, mit welchem das Wasser in Berührung ist, auch bei Diaphragmen nachweisen.

Ich nahm 2 Cylinder aus gebranntem Thon von 42^{mm} Höhe, 26^{mm} Durchmesser, 2^{mm} Wanddicke und möglichst gleicher Beschaffenheit, tränkte den einen mit einer alkoholischen Lösung von Aetherinchlorplatin und setzte ihn,

nachdem er lufttrocken geworden mit dem unpräparirten zu gleicher Zeit in einer verschlossenen porösen Kapsel dem Verglühfener eines Porzellanofens aus, so daß die ganze Oberfläche mit einer äußerst dünnen Platinschicht überzogen würde, der Cylinder aber noch porös blieb. Dieselbe Operation wurde dann noch 2 Mal an beiden Cylindern wiederholt, so daß der platinirte Thoncylinder gleichmäßig grau erschien und ebenso porös war, wie der nicht platinirte, der sich übrigens sonst in denselben Verhältnissen befunden hatte. Der Platinüberzug war auf dem ganzen Thoncylinder so dünn vertheilt, daß eine 80 gliedrige Grove'sche Säule, durch den Thoncylinder und einen höchst empfindlichen Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung geschlossen, an dem Multiplicator eine Ablenkung von höchstens einem halben Scalentheile hervorbrachte, wenn überhaupt eine solche vorhanden war.

Ich kittete nun auf die Oeffnung des Thoncylinders eine mit einem vertikalen Glasrohre versehene Glasglocke, führte einen Platindraht luftdicht durch die Kittung zu einer innerhalb des Thoncylinders befindlichen Platinplatte und setzte den Thoncylinder in ein Glas mit einer zweiten Platinplatte. Ich erhielt so einen Apparat, wie ihn Wiedemann¹⁾ zur Feststellung der Gesetze der Fortführung von Flüssigkeiten durch Diaphragmen benutzt hat. Ebenso verfuhr ich mit dem platinirten Thoncylinder, und hatte also 2 Apparate von genau gleicher Beschaffenheit, abgesehen von der Natur der Oberfläche des porösen Diaphragma's.

Beide Apparate wurden mit destillirtem Wasser gefüllt, so daß dieses in dem vertikalen Glasrohre beider gleich hoch über dem Niveau der Flüssigkeit außerhalb des Thoncylinders stand. Der Flüssigkeitsmeniskus in dem Glasrohre sank dann bei beiden Apparaten in derselben Zeit um nahe dasselbe Stück, so daß also wirklich beide Thoncylinder nahe dieselbe Porosität besaßen.

Liefs ich nun den Strom einer 80 gliedrigen Grove'schen Säule gleichzeitig durch beide Apparate gehen, so

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 328.

dafs derselbe Strom beide Apparate hintereinander in gleicher Weise durchfloss, so beobachtete ich eine Fortführung des Wassers durch beide Thoncylinder in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung, jedoch war die übergeführte Flüssigkeitsmenge halb so groß bei dem platinirten Thoncylinder, wie bei dem anderen, und die Flüssigkeit stieg oder sank in jenem halb so schnell als in diesem, je nachdem der Strom von Aussen nach dem Innern der Thoncylinder ging oder umgekehrt.

Man wird diesen großen Unterschied in der Ueberführung wohl nicht darauf schieben können, dafs nur ein Theil des elektrischen Stromes durch die Flüssigkeit, ein anderer durch das Platin des Diaphragma's geflossen sey. Der Widerstand des trockenen platinirten Thoncylinders war sehr viel gröfser, als derjenige, welchen die in seinen Poren enthaltene Wassermasse zeigte, und es kann also nur ein verschwindend kleiner Theil des Stromes, wenn es überhaupt einer war, durch das Platin geflossen seyn. Man wird also die Verschiedenheit der Ueberführung auf die verschiedene Beschaffenheit der Oberfläche schieben müssen.

22.

Alkohol in Ueberführungsröhren aus Glas wurde durch den constanten Strom der Hydrokette in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt, jedoch war die Steighöhe kleiner als bei destillirtem Wasser unter fast gleichen Verhältnissen.

Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen für Alkohol No. 2 dessen spec. Gew. 0,835 bei 15°,5 C. war, wie er zur Darstellung wohlriechender Wasser im Handel benutzt wird.

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in §. 18. Die angegebenen Werthe Δh sind das Mittel aus 12 Beobachtungen, 6 positiven und 6 negativen Werthen von Δh .

No.	<i>L</i>	<i>2r</i>	<i>2R</i>	φ	Temp	<i>n</i>	<i>J</i>	Δh	<i>b</i>
	mm	mm	mm					se	mm
1	96	0,376	0,376	4°48',5	15°,5	78	1	16,175	0,00002677
2	116	0,799	0,799	1 40',5	14',4	78	3,60	10,86	0,00002834
3	100	0,897	0,897	2 44',9	14',67	78	3,75	4,541	0,00002452
4	230	1,888	1,888	1 45',4	14',53	78	6,45	2,045	0,00003130
								Mittel	0,00002773

Man sieht, daß auch hier die Steighöhe mit wachsendem Durchmesser der Ueberführungsrohren abnimmt, und zwar in den angeführten Beobachtungen nahe umgekehrt proportional dem Quadrate des Röhrenradius ist.

Bei einem weiteren Ueberführungsrohr und demselben Alkohol habe ich einmal einen kleineren Werth für *b* gefunden, möglicher Weise wegen einer zufälligen Verunreinigung des Alkohols.

Bei reinem absoluten Alkohol (No. 1 vergl. §. 14) war die Steighöhe, welche ein constanter Strom hervorbrachte, ebenfalls kleiner als bei destillirtem Wasser unter sonst gleichen Verhältnissen. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Apparate, dessen Ueberführungsrohr aus 2 Theilen von verschiedenem Durchmesser bestand.

No.	<i>L</i>	<i>2r</i>	<i>2R</i>	φ	Temp	<i>n</i>	<i>J</i>	Δh	<i>b</i>
1	101	0,527	0,527	4°0',5	18°,4	80	1,69	12,865	0,00003416
2	100	0,877	"	"	"	80	4,93	4,65	0,00003414

Man sieht, daß auch hier die Steighöhe umgekehrt proportional mit dem Quadrate des Röhrenradius ist.

Ob die Werthe der Ueberführungsconstante *b* für Wasser und Alkohol sich nur zufällig nahe wie die Capillari-
täsconstanten dieser Flüssigkeiten verhalten, oder ob dem eine tiefere Ursache zu Grunde liegt, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

23.

Ich habe ferner Versuche an einem Apparate angestellt, wo der constante Strom destillirtes Wasser durch einen von 2 ebenen Glasflächen begrenzten Raum hindurchführte.

Der Apparat, dessen Benutzung ich der Güte des Hrn. Prof. E. du Bois-Reymond verdanke, ist in Fig. 6 Taf. VIII in $\frac{1}{2}$ natürlicher Gröfse dargestellt, und hatte folgende Einrichtung.

Ein Cylinder *C* aus starkem Glase war unten kugelförmig ausgeschliffen und ruhte mit einer 2^{mm},6 breiten plangeschliffenen und polirten Fläche *F* auf einer ebenfalls plangeschliffenen und polirten Glasplatte *D*. Der innere Durchmesser dieser ringförmigen Berührungsfläche war 43^{mm},7. Auf der oberen Fläche des Cylinders *C*, die der unteren Fläche parallel geschliffen war, ruhten ein abgedrehter Ring *A* und ein Bogen *B* aus dickem Messing, mittelst deren die Schraube *S* den Cylinder mit seiner unteren Basis gegen die Glasplatte *D* fest andrückte.

Durch Anziehen der Schraube *S*, deren Muttergewinde in einem eisernen Querstücke lag, das die eisernen Streben *E* und *E'* fest verband, konnte man also den ringförmigen Zwischenraum oder Spalt zwischen Cylinder *C* und Glasplatte *D* enger machen, und es zeigte dann die in demselben enthaltene Luftschicht die Farben dünner Blättchen. Die eisernen Streben *E* und *E'* waren in das hölzerne Fußbrett *G* des ganzen Apparates fest eingeschraubt, und so weit von einander entfernt, daß gerade Raum genug für den aus gehärtetem Kautschuck bestehenden Boden *H* eines viereckigen Kästchens *K* blieb, dessen Seitenwände aus Spiegelglasplatten zusammengesetzt waren. Diefes Kästchen, welches die Glasplatte *D* und den Cylinder *C* aufnahm, wurde wie dieser mit destillirtem Wasser gefüllt, und es standen also die in beiden enthaltenen Wassermassen nur durch den ringförmigen Spalt mit einander in Verbindung.

Der Cylinder *C* trug eine vertikale (in der Zeichnung fortgelassene) Millimeterscala und war calibriert, so daß man aus dem Stande des Niveau's die Menge der in ihm enthaltenen Flüssigkeit berechnen konnte.

Bei einigen Versuchen wurden auch 3 Wachsstückchen zwischen Cylinder *C* und Glasplatte *D* gebracht, wodurch diese fest an einander klebten und dann die im Cylinder

enthaltene Wassermenge direct durch Wägung bestimmt werden konnte, da durch den engen Spalt fast gar kein Wasser hindurchdrang.

Der ganze Apparat war übrigens, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, nach der Angabe des Hrn. Prof. E. du Bois-Reymond ausgeführt worden, um zu sehen, ob eine dünne Flüssigkeitsschicht wirklich metallische Leitung zeigt, wie es v. Grotthufs¹⁾ angiebt.

Ich füllte nun den Apparat mit destillirtem Wasser, leitete den Strom einer Grove'schen Säule mit 2 Platin-drähten zu der innerhalb und aufserhalb des Glascylinders befindlichen Flüssigkeit und beobachtete dann immer eine Ueberführung im Sinne des positiven Stromes durch den ringförmigen Spalt bei *F*.

Dabei wurde entweder der ganze ringförmige Spalt benutzt, oder ein Theil desselben verstopft durch Zwischenbringen einer dünnen Wachsschicht und Anpressen des Cylinders *C* gegen die Glasplatte *D*.

Die folgende Tafel giebt in Graden unter *O* die Breite des Spaltes bei *F*, auf welcher die Ueberführung stattfand, so dafs also 360° dem ganzen Spalt entsprechen würde. Unter *n* steht die Anzahl der angewandten Grove'schen Elemente, unter *J* die Stromintensität gemessen an einem Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung, unter *m* endlich die Flüssigkeitsmenge, welche in der Minute dem Innern des Cylinders durch den elektrischen Strom zugeführt wurde.

Der Spalt war so eng, dafs die Flüssigkeit in 7^h nur um 1^{mm} sank, wenn ihr Niveau innerhalb des Cylinders 10^{mm} höher als aufserhalb desselben stand. Man kann also die von der Schwere durch den ringförmigen Spalt hindurchgeführte Wassermenge vollständig vernachlässigen.

1) Th. v. Grotthufs, physisch chemische Forschungen. Nürnberg 1820 S. 70.

No.	O	n	J	m
1	140°	79	56,8	0,0260 ⁵⁷
2	140°	40	22,7	0,0114
3	360	40	52,9	0,0164
4*	360	40	108,0	0,0101*
5	320	79	36,8	0,0204

In der mit einem * versehenen Beobachtung No. 4 war der Cylinder C nur lose auf die Glasplatte D aufgesetzt, bei den übrigen Versuchen war die Schraube S fest angezogen.

Man sieht, daß die übergeführte Flüssigkeitsmenge auch hier proportional der angewandten elektromotorischen Kraft ist. Zugleich scheint sie bei einem engeren Spalt größer, als bei einem weiteren, und unabhängig von der Breite des Spaltes zu seyn.

Ich erhielt jedoch nicht constante Zahlen für die Ueberführung und es scheint, als ob sich trotz des großen Druckes, mit welchem der Cylinder gegen die Glasplatte gedrückt wurde, die Weite des ringförmigen Spaltes veränderte. Das Wasser schien auch leichter in den Cylinder hinein- als herausgeführt zu werden, indem ich bei einer Breite des Spaltes von 320° und einer 79gliedrigen Grove'schen Säule $m = -0,0157$ $J = -42,8$ fand. Auch waren, selbst bei derselben Stromesrichtung, Schwankungen in der Stromstärke bis zu 10 Scalentheilen bemerkbar.

24.

Es mögen hier noch die Versuche an einem kleinen Becherglase angeführt werden, in dessen 2^{mm} dicken Boden zufällig ein kleiner Sprung von etwa 10^{mm} Länge entstanden war. Der Sprung war so eng, daß Wasser Tage lang in dem Becherglase stehen konnte, ohne durch den Sprung hindurchzudringen. Man konnte also sehr leicht das Becherglas mit der in ihm enthaltenen Flüssigkeit wägen.

Dasselbe wurde in eine größere Glasschale gesetzt, beide bis zu derselben Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt und nun der Strom einer 79gliedrigen Grove'schen

Säule durch 2 Platindrähte dem Wasser aufserhalb und innerhalb des Becherglases zugeführt. Das Becherglas wurde, um Verdampfung zu vermeiden, mit einem Uhrglase bedeckt.

Die an einem gleichzeitig eingeschalteten Multiplikator gemessene Stromintensität war sehr variabel und schwankte zwischen 35 und 60 Scalentheilen. Der Strom führte jetzt Wasser durch den Sprung in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung hindurch. Ging der Strom von ausßen nach innen, also von der convexen Seite zur concaven, so wurden in der Minute $0^{\text{sr}},005251$ oder $0^{\text{sr}},004677$ durch den Sprung hindurchgeführt, ging der Strom in umgekehrter Richtung, so war die Menge weit grösser, nämlich $-0^{\text{sr}},007761$ oder $-0^{\text{sr}},006982$ in der Minute.

Der Grund dieser Verschiedenheit scheint mir darin zu liegen, daß der Sprung einen Spalt mit elastischen Glaswänden bildete, und daß das Wasser, wenn es von der concaven zur convexen Seite des Spaltes strömte, denselben öffnete, dagegen wenn es in umgekehrter Richtung strömte, denselben schloß, so daß also der Spalt gleichsam wie ein Ventil wirkte.

Die Ungleichmäßigkeiten in der Ueberführung bei dem in §. 23 erwähnten Apparate rührten vielleicht ebenfalls von der Elasticität der Ränder des ringförmigen Spaltes her, durch welchen die Ueberführung stattfand.

25.

Bei Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser beobachtet man dieselben Aenderungen der Ueberführung bei Anwendung einer constanten Kette, wie bei Anwendung des Entladungsstromes der Leidener Batterie (§. 15).

Mit 80 Grove'schen Elementen und einem Ueberführungsrohre von $0^{\text{mm}},9$ Durchmesser war ebensowenig eine Ueberführung zu beobachten, wie mit dem Entladungsstrom der Leidener Batterie, wenn das Wasser 0,1 Proc. Kochsalz oder Kupfervitriol oder 0,04 Proc. Schwefelsäure enthielt.

Die Messungen ergaben keine sehr constanten Resultate, einestheils, weil der Meniskus im Steigerrohr unbeweglich

wurde durch Verdampfen der Flüssigkeit und Ablagerung von Salz, und dann anderentheils wohl, weil die Flüssigkeit an verschiedenen Stellen des Rohres verschiedene Concentration hatte.

Möglich ist es auch, daß man mit engeren Ueberführungsröhren, als der von mir angewandten, constantere Resultate erhält.

26.

Zahlreiche Messungen, die ich mit destillirtem Wasser angestellt habe, ergaben übrigens wenig verschiedene Werthe für die Ueberführungsconstante b , selbst wenn die Leitungsfähigkeit des Wassers durch Auflösen des Glases um das 20fache zugenommen hatte. Die Werthe schwankten zwischen $b = 0^{\text{mm}},000053$ und $0^{\text{mm}},000067$, so daß also bei kleinen Verunreinigungen viel weniger ein Einfluß auf die Ueberführung durch constante galvanische Ströme zu bemerken ist, wie bei der Ueberführung durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie.

Es ist diese scheinbare Unabhängigkeit der Steighöhe von der Leitungsfähigkeit, ebenso wie die Unabhängigkeit von der Länge der von dem constanten Strome durchflossenen Flüssigkeitsstrecke (§. 17) in voller Uebereinstimmung mit den von Wiedemann¹⁾ für die Ueberführung durch Diaphragmen aufgestellten Gesetzen, wonach die Druckhöhen, bis zu welchen verschiedene Flüssigkeiten unter sonst gleichen Bedingungen durch den galvanischen Strom austreten, innerhalb gewisser Gränzen den specifischen Widerständen derselben direct proportional sind.

Bezeichnet man nämlich den Widerstand des metallischen Theiles des Schließungsbogens mit W , den der Flüssigkeitssäule mit w und den eines der angewandten Grove'schen Elemente mit γ , während G die elektromotorische Kraft und n die Anzahl der angewandten Elemente seyn mag, so hat man nach dem Ohm'schen Gesetze

$$J = \frac{nG}{W + n\gamma + w}$$

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 348; Wiedemann Galvanismus 1, S. 382.

Da aber der Widerstand w der Flüssigkeitssäule sehr groß gegen den übrigen Theil des Schließungsbogens ist, so kann man dafür auch schreiben:

$$J = \frac{nG}{w} \quad \dots \quad (1)$$

Die Steighöhe ist nun bei hinlänglicher Dauer des Stromes proportional der Stromintensität und dem Widerstande der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitssäule (den Durchmesser des Ueberführungsrohres constant angenommen), und man hat also wenn A eine Constante bezeichnet

$$\Delta h = A J \cdot w$$

oder für J seinen Werth aus Gl. 1 gesetzt;

$$\Delta h = \frac{A n G \cdot w}{w} = A n G \quad \dots \quad (2)$$

d. h. die Steighöhe proportional der Anzahl der angewandten Elemente, wie es auch der Versuch ergibt.

27.

Man kann nun auch statt einer galvanischen Kette oder Leidener Flasche einen Inductionsstrom anwenden, um die Flüssigkeit in dem Ueberführungsrohre fortzutreiben, wenn man dafür sorgt, daß nur der Oeffnungsstrom durch die Flüssigkeit fließt, wenn man also an einer Stelle den Inductionsstrom durch eine Luftstrecke gehen läßt. Die Flüssigkeit nimmt dann auch eine feste Stellung in dem Steigerrohr ein, jedoch kann man wegen der Ungleichheit der einzelnen Ströme sehr schwer mit dem Multiplicator die Stromintensität bestimmen, so daß ich keine genauen Messungen in dieser Beziehung habe anstellen können. Jedenfalls ergab sich aus meinen Versuchen, daß derselben Stromintensität am Multiplicator dieselbe Steighöhe im Ueberführungsapparat entspricht, mag der Strom von Inductionsströmen oder von einer constanten Kette herrühren. Man kann mit Hülfe eines Inductionsapparates natürlich mit wenigen Grove'schen Elementen dieselbe Wirkung erreichen, wie mit dem directen Strome vieler Elemente. Ohne Einschaltung einer Luftstrecke in den Schließungsbogen des Induc-

tionsstromes konnte ich keine Ueberführung des Wassers beobachten.

Ich habe mich ferner durch andere Versuche überzeugt, daß man in Apparaten mit porösen Diaphragmen, nach der schon oben (§. 21) erwähnten Construction von Wiedemann, Flüssigkeiten auch mit Inductionsströmen, statt mit constanten Strömen überführen kann.

28.

Bisher bezog sich alles auf Flüssigkeiten, die in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden. Es giebt jedoch auch Flüssigkeiten, welche sowohl in Röhren, wie durch Diaphragmen, umgekehrt wie Wasser fortgeführt werden, nämlich in der entgegengesetzten Richtung der positiven Elektricitätsströmung, d. h. zur positiven Elektrode. Bei einigen läßt sich zwar mit constanten Strömen keine Ueberführung zeigen, weil diese Flüssigkeiten zu schlechte Leiter der Elektricität sind, und kein galvanischer Strom hindurchgeht, wohl aber ist dies mit dem Entladungsstrom der Leidener Batterie oder dem Strome der Elektrisirmaschine möglich.

Die einzige Flüssigkeit, bei der ich bis jetzt eine solche Ueberführung im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung mit constanten galvanischen Strömen habe beobachten können, ist eine Sorte Alkohol (No. 3), den ich als reinen absoluten Alkohol im Handel gekauft habe, und der durch 2malige Destillation über Chlorcalcium etwa ein halbes Jahr vor dem Gebrauche dargestellt worden seyn soll. Er roch jedoch nicht so rein, wie die oben (§. 14 u. 22) erwähnten Alkoholsorten, so daß er irgend eine Verunreinigung enthalten haben wird, und zwar eine Verunreinigung organischer Natur, da sich beim Abdampfen einer Quantität desselben in einer Platinschale kein Rückstand fand. Terpenthin war diese Verunreinigung wohl nicht, da eine 200^{mm} hohe Säule dieses Alkohols mit einer doppelten Quarzplatte (*teinte sensible*) untersucht, keine Drehung der Polarisationsebene zeigte. Das spec. Gewicht dieses Alkohols No. 3 war anfänglich 0,797, jedoch stieg es später

durch Anziehen von Wasserdampf aus der Luft auf 0,806. Die specifische Leitungsfähigkeit dieses Alkohols war etwa dieselbe, wie die des destillirten Wassers, obwohl doch sonst Alkohol die Elektrizität schlechter als Wasser leitet.

Bei der Fortfführung dieses Alkohols (No. 3) in Glasröhren durch constante galvanische Ströme habe ich zu verschiedenen Zeiten verschiedene Zahlenwerthe erhalten, wahrscheinlich, weil die Beimengungen, die seine anormale Ueberführung bedingten, in verschiedener Menge darin vorhanden waren. Es zeigte sich jedoch auch hier, daß in engeren Röhren die Steighöhe bedeutend gröfser, als in weiteren war, unter sonst gleichen Verhältnissen, und in Röhren mit ringförmigem Querschnitte gröfser als in solchen mit kreisförmigem Querschnitte von gleicher Gröfse. Der Werth der Ueberführungsconstante b , also die vertikale Steighöhe, die der elektromotorischen Kraft eines Grove'schen Elementes für ein Ueberführungsrohr aus Glas mit kreisförmigem Querschnitte von 1^{mm} Radius entspricht, schwankte zwischen — 0,0000088 und — 0,000016.

29.

Derselbe Alkohol (No. 3) wurde auch durch einen Wiedemann'schen Ueberführungsapparat mit Thoncyliner, wie er oben (§. 21) beschrieben worden ist, in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes, umgekehrt wie Wasser, fortgeführt.

Da der Alkohol die Siegellackkittung binnen einer Viertelstunde auflöste, so beschränkte ich mich darauf mit einem Chronometer die Zeit zu messen, welche der Meniskus gebrauchte um in dem auf die Thonzelle gekitteten vertikalen Glasrohr dieselbe Strecke zu steigen oder zu sinken, wenn die Anzahl der Grove'schen Elemente, aus denen die constante Säule bestand, verändert wurde.

Die folgende Zusammenstellung giebt in der ersten Horizontalreihe die Anzahl n der angewandten Grove'schen Elemente, in der zweiten die Zeit t in Sekunden, die nöthig war, damit der Flüssigkeitsmeniskus um 10^{mm} in dem vertikalen Glasrohr von 8^{mm} Durchmesser stieg oder sank,

je nachdem der Strom vom Innern des Thoncyinders nach Außen ging oder umgekehrt. Das Sinken des Meniskus, welches die Schwerkraft allein hervorbrachte, war im Verhältniß zu der durch den elektrischen Strom hervorgebrachten Bewegung so gering, daß es gegen diese vernachlässigt werden konnte.

n.	80	60	40	20	10.
t.	11",60	14",25	22",81	46",60	91",80

Da der Widerstand des metallischen Theiles des Schließungsbogens gegen den des Alkohols verschwindend klein ist, so kann man die Stromintensität proportional der angewandten elektromotorischen Kraft, oder proportional mit n annehmen, und es geht also aus vorhergehenden Zahlen hervor, daß die Geschwindigkeit des Steigens oder die in gleichen Zeiten durch den porösen Thoncyinder hindurchgeführte Flüssigkeitsmenge proportional der Stromintensität ist.

Dieses von Wiedemann für Wasser und wässrige Lösungen aufgestellte Gesetz ist also auch für eine Flüssigkeit gültig, die umgekehrt wie Wasser in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung durch ein Thondiaphragma fortgeführt wird.¹⁾

30.

Ich habe ferner die Fortführung dieses Alkohols (No. 3) durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie untersucht. Die folgende Tafel giebt die Beobachtungen an einem Ueberführungsapparate von der oben (§. 3) beschriebenen Einrichtung. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie in §. 6, jedoch ist die Steighöhe negativ gerechnet, wenn die mit dem constanten Niveau verbundene innere Belegung der Leidener Batterie positiv elektrisch war, da dann der

1) Der erwähnte Alkohol hat auch die merkwürdige Eigenschaft beim Durchpressen durch den Thoncyinder elektrische Diaphragma-Ströme in der umgekehrten Richtung der Flüssigkeitsströmung zu geben, während die bisher untersuchten Flüssigkeiten, worunter auch Wasser und Alkohol, immer elektrische Ströme im Sinne der Flüssigkeitsströmung erzeugten. Vergl. Pogg. Ann. Bd. 107, S. 4 und Bd. 110, S. 59.

Flüssigkeitsmeniskus im Steigerrohr sank. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 3 Beobachtungen.

$$2r = 0^{\text{mm}}.5492$$

$$L = 100$$

$$\varphi = 5^{\circ} 22',3$$

$$\text{Temp.} = 17^{\circ},3$$

q	s = 3		s = 2		s = 1	
	Δh	t	Δh	t	Δh	t
5	— 6,03	13",33	— 6,28	12"	— 6,23	7",47
— 5	5,87	12	6,03	10,01	6,13	6,40
10	— 10,60	11,87	— 10,93	9,47	— 11,67	6,27
— 10	10,53	10,93	11,27	9,07	12,37	6,27
20	— 21,40	11,60	— 21,53	9,60	— 20,65	7,00
— 20	21,09	12	22,57	9,20	23,37	6,60
30	— 33,23	11,2	— 33,33	10,40		
— 30	33,00	11,73	32,58	9,28		
40	— 44,13	11,73				
— 40	42,50	11,60				

Man sieht daraus, daß die Steighöhe proportional der auf der Batterie angehäuften Elektricitätsmenge, und die Dauer des Steigens nahe dieselbe ist bei derselben Oberfläche der Batterie und verschiedenen Elektricitätsmengen. Dagegen nimmt bei derselben Elektricitätsmenge die Dauer des Steigens mit der Oberfläche der Batterie ab. Die Steighöhe ist auch hier wieder nahe unabhängig von der Dichtigkeit der Elektricität auf der Batterie.

31.

Es mag noch eine Beobachtungsreihe an demselben Ueberführungsapparate folgen, wo, ähnlich wie in § 12 bei destillirtem Wasser, noch andere Widerstände in den Schließungsbogen der Leidener Batterie eingeschaltet worden waren. Ueber den Columnen der folgenden Tafel steht der Gesamtwiderstand des Schließungsbogens, der also entweder der nothwendige Widerstand W des Ueberführungsrohres selbst war, oder das doppelte, dreifache u. s. w. desselben, indem mit demselben Alkohol No. 3 gefüllte Röhren von denselben Dimensionen, wie das Ueberführungsrohr, in den Schließungsbogen der Batterie eingeschaltet, und die Widerstände dieser Röhren als gleich angenommen

wurden. Die angegebenen Zahlen sind das Mittel aus 3 Versuchen.

Temp. = 16°,4.

$s=3$	W			2 W			3 W			4 W			5 W		
q	Δh	t		Δh	t		Δh	t		Δh	t		Δh	t	
20	18,65	13",6		15,33	17",73		14,93	24"		13,80	35",52		14,37	38",93	
-20	19,97	12		22,17	22,17		11,37	23,7		16,02	26		14,93	31,20	

Man sieht wieder, wie bei destillirtem Wasser, daß die Steighöhe mit zunehmendem Widerstande des Schließungsbogens langsam abnimmt, und die Dauer des Steigens wächst.

Alle diese Gesetze sind also dieselben, wie bei Flüssigkeiten, die in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt werden.

Uebrigens will ich hier noch bemerken, daß durch Zusatz von destillirtem Wasser zu diesem Alkohol No. 3 eine Flüssigkeit entstand, die durch den Strom der Elektrisirmaschine sowohl, wie durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung in Glasröhren fortgeführt wurde.

Diese Flüssigkeit hatte etwa dasselbe specifische Gewicht wie der Alkohol No. 2, zeigte aber unter denselben Verhältnissen, wie dieser, eine viel kleinere Steighöhe.

32.

Läßt man den Strom der Elektrisirmaschine oder den Entladungsstrom der Leidener Batterie durch Terpenthinöl gehen, das sich in einem Ueberführungsapparate befindet wie er §. 3 beschrieben worden ist, so wird dasselbe in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung, also zum positiven Pole, fortgeführt, umgekehrt wie Wasser. Dasselbe findet statt, wenn die innere Oberfläche der Glasröhre mit Schellack überzogen ist. Befindet sich aber das Terpenthinöl in einer innen mit geschmolzenem Schwefel überzogenen Glasröhre, die mit einer benetzten Steigröhre aus Glas versehen ist, so wird es wie Wasser in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt.

Alkohol, in welchem Terpenthinöl in genügender Menge aufgelöst worden ist, wird wie reines Terpenthinöl in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung fortgeführt. Das von mir zu diesen und noch später zu beschreibenden Versuchen benutzte Terpenthinöl hatte ein spec. Gewicht von 0,887 bei 17° C. Dabei drehte es die Polarisations-ebene des Lichtes rechts, während sonst gewöhnlich Terpenthinöl dieselbe links dreht. Für die sogenannte *teinte sensible* und eine Säule von 100^{mm} Höhe betrug die Drehung etwa 23°,5.

Schwefelkohlenstoff wird in den meisten Glasröhren in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt, nur bei einer bestimmten Glassorte habe ich, aber hier auch constant, eine Fortführung in entgegengesetzter Richtung beobachtet.

Bei Quecksilber habe ich vergeblich eine Ueberführung mit Hülfe constanter Ströme oder dem Strome der Elektrisirmaschine und der Leidener Batterie nachzuweisen versucht, obwohl ich selbst Röhren von 0^{mm},02 Durchmesser und 500^{mm} Länge angewandt habe. Die Reibung des Quecksilbers in diesen Röhren war aber dann auch so groß, daß sogar Atmosphärendruck nicht mehr ausreichte, das Quecksilber hindurch zu treiben, und insofern hat das negative Ergebniss des Versuches nichts Überraschendes.

Bei Steinöl, Aether und kaltem oder warmem Knochenöl konnte ebenfalls eine Ueberführung in Glasröhren nicht mit Sicherheit beobachtet werden.

Bei den Flüssigkeiten übrigens, die sehr schlechte Leiter der Elektrizität sind, tritt öfter eine Erscheinung auf, die schwache Ueberführungen leicht verdecken kann, indem die Flüssigkeitstheilchen von der freien Elektrizität des Conductors oder der inneren Belegung der Leidener Batterie elektrisirt und dann abgestoßen werden, mag diese positiv oder negativ geladen seyn. Es tritt dieß besonders bei großer Dichtigkeit der Elektrizität ein und doch kann man nicht Leidener Batterien mit geringer Dichtigkeit der Elektrizität anwenden, weil sonst wegen des großen Leitungswiderstandes der Flüssigkeit im Ueberführungsrohre die Intensi-

tät des dieselbe durchfließenden elektrischen Stromes zu schwach ist, und gar keine Ueberführung erfolgt.

Leitet man den Platindraht p , des §. 3 beschriebenen Ueberführungsapparates von oben in das constante Niveau der Flüssigkeit, statt durch die Röhrenwand des Ueberführungsrohres, so springen Flüssigkeitstheilchen bei der Verbindung mit der inneren Belegung der Batterie an dem vertikalen Platindraht in die Höhe; dadurch erfährt dann die Flüssigkeit im Ueberführungsrohre einen größeren hydrostatischen Druck, und man beobachtet ein Steigen des Meniskus im Steigerrohr, mag die Leidener Batterie positiv oder negativ geladen seyn.

Ich habe aus diesen Gründen keine Messungen über die Ueberführung der erwähnten Flüssigkeiten durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie an Ueberführungsapparaten mit Glasröhren anstellen können.

33.

Füllt man einen Wiedemann'schen Apparat mit Thoncylinder von der §. 21 beschriebenen Einrichtung mit Terpenthinöl und läßt den Strom der Elektrisirmaschine von der außerhalb des Thoncylinders befindlichen Platinplatte zu der innerhalb befindlichen gehen, so beobachtet man ein Sinken des Flüssigkeitsmeniskus in dem auf den Thoncylinder gekitteten vertikalen Glasrohr, geht der Strom in umgekehrter Richtung, ein Steigen.

Auch mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie beobachtete ich eine Fortführung im Sinne der negativen Elektricitätsströmung. Die folgende Tafel giebt in Scalentheilen des Glasmikrometers, von denen 22,9 einem Millimeter entsprechen, die Steighöhe Δh , um welche der Flüssigkeitsmeniskus stieg oder fiel, wenn die aus 3 Flaschen bestehende Leidener Batterie mit der Elektricitätsmenge $\pm q$ geladen war.

Elektricitätsmenge	q	60	40	20
Steighöhe	Δh	-15	-10,2	-4,8
Elektricitätsmenge	q	-60	-40	-20
Steighöhe	Δh	15	10,2	4,85

Das Steigen oder Sinken des Flüssigkeitsmeniskus geschah fast momentan, so daß die Dauer des Steigens noch keine halbe Sekunde betrug.

Die Wirkung war dieselbe, mochte die Platinplatte innerhalb oder außerhalb des Thoncyinders mit der inneren Belegung der Batterie verbunden seyn.

Die übergeführte Flüssigkeitsmenge war also proportional der auf der Leidener Batterie angehäuften Elektricitätsmenge.

Um nun auch Terpenthin durch ein Schwefeldiaphragma überführen zu können, construirte ich den in Fig. 5 Taf. VIII dargestellten Apparat. Ein Glasröhrchen *A* von 30^{mm} Länge und 3^{mm},5 Durchmesser wurde an einer Seite durch eine Lage Seidewand geschlossen, die Ränder der Seide mit Siegelack an der äußeren Glaswand festgeklebt, und dann das ganze Rohr mit Schwefelpulver so fest als möglich vollgestampft, wobei die Seidenplatte auf einer horizontalen reinen Glasplatte ruhte. Nachdem das Röhrchen mit Schwefel angefüllt war, wurde das obere Ende in derselben Weise wie das untere mit einer Seidenplatte verschlossen und diese mit Siegelack befestigt.

Das so erhaltene Schwefeldiaphragma kittete ich dann zwischen 2 andern Glasröhren *B* und *C*, wobei bei p_1 und p_2 2 Platindrähte durch die Siegelackkittung in das Innere der Röhren geführt wurden. Auf *C* war ein Kork befestigt, der zur Aufnahme des mit Terpenthin benetzten Steigerohres *D* diente in der Weise, wie es Fig. 5 Taf. VIII abgebildet ist. Man hatte also einen Apparat von ähnlicher Construction wie in Fig. 2, wo jedoch das Ueberführungsrohr durch das Schwefeldiaphragma *A* ersetzt war. *B* war das constante Niveau des neuen Ueberführungsapparates, der mit Terpenthin gefüllt wurde, indem von *B* nach *C* mit der Luftpumpe die Flüssigkeit durch das Diaphragma gesogen wurde, was wegen der großen Reibung ziemlich langsam von Statten ging.

Wurden dann die Platindrähte p_1 und p_2 mit den Belegungen der Leidener Batterie oder dem Conductor und

dem Reibzeuge der Elektrisirmaschine in Verbindung gesetzt, so beobachtete ich immer eine Bewegung der Flüssigkeit im Sinne der positiven Elektrizitätsströmung. Schon bei der Elektrizitätsmenge ± 10 in 3 Flaschen betrug die Steighöhe mehr als ein Millimeter, und es war leicht eine viel größere Verschiebung des Meniskus hervorzubringen. Wegen des großen Widerstandes der Flüssigkeit zwischen den Platinelektroden p_1 und p_2 entlad sich aber die Batterie sehr langsam, und ebenso geschah das Steigen oder Sinken des Meniskus sehr langsam.

Man sieht also, daß Terpenthinöl durch ein Thondia-phragma und ein Schwefeldiaphragma in verschiedener Richtung fortgeführt wird, analog wie bei der Fortführung in Glas oder Schwefelröhren (§. 32).

In einem Wiedemann'schen Ueberführungsapparate mit Thonzelle, der mit Schwefelkohlenstoff oder Steinöl gefüllt war, konnte ich bisher keine Ueberführung mit Hülfe des Stromes der Elektrisirmaschine oder der Leidener Batterie beobachten.

34.

Ich wende mich jetzt zu einer anderen Klasse von Erscheinungen, nämlich zu den Bewegungen, die ein eine Flüssigkeit durchfließender elektrischer Strom materiellen Theilchen mittheilt, welche in der Flüssigkeit suspendirt sind, wobei diejenigen secundären Erscheinungen unberücksichtigt bleiben sollen, die in den durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Stoffen ihren Grund haben, wie z. B. die Bewegungen eines Quecksilbertropfens in Wasser oder eines Wassertropfens auf Quecksilber¹⁾.

Die ersten hierher gehörigen Erscheinungen beobachtete Reufs²⁾ im Jahre 1807. Derselbe hatte zwei vertikale Glasröhren in ein horizontales Prisma von feuchtem Thon eingelassen und mit Wasser gefüllt. Auf dem Boden der Glasröhren befand sich eine Lage gewaschener Sand, und in

1) Hellwig, Gilb. Ann. Bd. 32, S. 289. 1809. Paalzow, Pogg. Ann. Bd. 104, S. 413.

2) *Mém. d. l. soc. impér. d. natural. de Moscou t. II, p. 332.*

das Wasser tauchten die Poldrähte einer Volta'schen Säule von 74 Plattenpaaren, die aus Silberrubeln und Zinkplatten aufgebaut war.

Das Wasser, welches den positiven Poldraht enthielt, wurde dann von Thontheilchen milchig gefärbt, indem der feine Thonschlamm durch den Sand hindurch in die Höhe geführt wurde, und denselben einige Linien hoch bedeckte.

Das Wasser in der Röhre, die den negativen Poldraht enthielt, blieb klar und vermehrte sich durch die Fortführung des Wassers von der positiven zur negativen Elektrode. Die Erklärung, die Reufs von dieser Erscheinung giebt, ist freilich durchaus ungenügend.

Ferner hat derselbe Beobachter bei anderen Versuchen Bewegungen fester, in Wasser suspendirter, Theilchen zur negativen Elektrode gesehen, die dadurch erklärt werden, daß das zur negativen Elektrode fortgeführte Wasser diese Theilchen mitgerissen hätte.

Im Jahre 1838 stellte Faraday¹⁾ folgende Versuche an. Er brachte 2 Platindrähte, die die Elektroden einer kräftigen galvanischen Säule bildeten, nahe nebeneinander in eine mit destillirtem Wasser gefüllte dickwandige Glasröhre, und verschloß diese hermetisch. In dem Wasser befanden sich einige vegetabilische Fasern. Durch das entwickelte Gas wurde der Druck vermehrt und die Gasblasen, die sich an den Poldrähnten entwickelten, so klein, daß sie keine merkliche Bewegung der Flüssigkeit hervorbrachten. Faraday beobachtete dann, daß die im Wasser suspendirten Fasern zwischen den Platindrähnten hin- und herliefen. Er beobachtete also gleichzeitig eine doppelte Bewegung der festen Theilchen, in der Richtung des positiven Stromes und in der entgegengesetzten Richtung desselben, scheint aber den Grund dieser Erscheinungen in einer Elektrisirung der festen Theilchen, und einer Abstossung und Anziehung derselben durch die freie Elektrizität der Poldrähnte zu suchen²⁾.

1) Faraday, *exper. res.* 1605.

2) Faraday, *exper. res.* 1605 und 1572.

Später hat Armstrong¹⁾ einen Versuch beschrieben, der mit der von ihm construirten Dampfelektrirmaschine angestellt wurde, und hieher zu gehören scheint. Armstrong verband 2 mit destillirtem Wasser gefüllte Gläser durch einen Seidenfaden, und setzte das eine Glas mit dem negativ elektrischen Dampfkessel, das andere mit dem Erdboden in leitende Verbindung. Er beobachtete dann, daß der Seidenfaden in das mit dem Erdboden verbundene Glas herübergeführt wurde. Da jedoch der Versuch nicht auch in umgekehrter Weise angestellt worden ist, indem das Wasser an der positiven Elektrode isolirt, und das an der negativen Elektrode zur Erde abgeleitet wurde, so könnte man immer noch die erwähnte Erscheinung einer Elektrisirung des Wassers in den Poren des Seidenfadens und einer Abstofsung desselben durch das gleichnamig elektrisirte Wasser in dem Glasgefäße zuschreiben, in derselben Weise wie Wasser, das aus einem elektrisirten Gefäße mittelst eines Hebers ausliefst, fortgeschleudert wird.

Viel wichtiger scheint mir ein anderer Versuch, wo Armstrong Staubtheilchen auf die Oberfläche des Wassers schüttete, den Seidenfaden an dem negativ elektrisirten Glase befestigte, und zwischen den Gläsern zwei entgegengesetzte Ströme gewährte, einen inneren vom negativen zum positiven Glase und einen äußeren, den anderen einschließend, vom positiven zum negativen.

In ganz neuester Zeit beobachtete Heidenhain in den Zellen von Vallisneria eine Fortführung der Chlorophyllkugeln zur positiven Elektrode, wenn der Strom von 16 Grove'schen Elementen durch diese Zellen geleitet wurde.

Dies gab die Veranlassung zu einer von Jürgensen²⁾ ausgeführten Untersuchung, derzufolge in Wasser und wässrigen Lösungen suspendirte feste Theilchen immer in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes fortgeführt

1) *Phil. Mag.* III, vol. 23, p. 194. *Pogg. Ann.* Bd. 60, S. 354. 1843.

2) Reichert und du Bois-Reymond, *Archiv für Anatomie und Physiologie etc.* 1860. S. 573 sqq.

werden sollen, sobald ein constanter galvanischer Strom durch die Flüssigkeit fließt. Die Erscheinung wurde bei Theilchen von Kohle, Platin, Kupfer, Eisenoxyd, Carnin, Lycopodium und einigen anderen organischen Substanzen beobachtet, sowie gefunden, daß durch Zusatz leitender Substanzen, wie Säuren oder Salzlösungen, zum destillirten Wasser die Bewegung verringert wurde oder ganz verschwand.

Ich habe die Angaben von Jürgensen unter Umständen bestätigt gefunden, jedoch lassen sich im allgemeinen 2 Bewegungen der festen Theilchen beobachten, die eine im Sinne, die andere im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

35.

Folgende Versuche werden die Bedingungen darthun, unter denen eine oder zwei Bewegungen auftreten. Man fülle einen Ueberführungsapparat von der §. 3 beschriebenen Form und einem Ueberführungsrohr von etwa 0^{mm},4 Durchmesser und 100^{mm} Länge, mit destillirtem Wasser, bringe einige Stärkekörnchen in das Gefäß mit constantem Niveau, und sauge an dem Kautschuckschlauche des Apparates, so daß Luftblasen durch das Ueberführungsrohr in das Gefäß mit constantem Niveau gelangen; und die Flüssigkeit aufrühren. Sind auf diese Weise die Stärkekörnchen suspendirt, so bringt man dieselben nebst der Flüssigkeit wieder in das horizontal gestellte Ueberführungsrohr, indem man in den Kautschuckschlauch hineinbläst. Nachdem das Ueberführungsrohr und auch das Steigerrohr vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind, verschließt man das offene Ende des letzteren durch einen Stöpsel aus Kork oder Wachs. Man kann dann durch Wiederholung dieser Operation in jedem Augenblicke die Stärketheilchen leicht wieder suspendiren, da sie nach einiger Zeit zu Boden sinken.

Die Stärkekörnchen beobachtet man mit einem horizontalen Mikroskope von etwa 30facher Vergrößerung, während sie dabei mit Sonnenlicht oder einer Lampenflamme, des leichteren Erkennens wegen, so beleuchtet werden, daß

sie weiß auf dunkeltem Grunde erscheinen. Die Theilchen erscheinen zugleich in vertikaler Richtung etwas verlängert wegen der dicken Wandung der Thermometerröhre, die wie eine Cylinderlupe wirkt.

Man leitet nun den Strom der Elektrisirmaschine durch das Ueberführungsrohr. Bei langsamem Drehen der Maschine, also schwacher Intensität der Elektricitätsströmung, beobachtet man alsdann eine Bewegung der Stärkekörnchen an der Wandung im Sinne der positiven, in der Mitte der Röhre im Sinne der negativen Elektricitätsströmung. Die Theilchen in der Nähe der Röhrenaxe bewegen sich schneller bei schnellerem Drehen der Maschine ohne die Richtung der Bewegung zu ändern.

Nicht so die Theilchen an der Röhrenwandung. Hier wandern bei einer bestimmten Geschwindigkeit des Drehens oder also einer bestimmten Stromintensität, die kleinen Stärkekügelchen in der Richtung der positiven Elektricität, die gröfseren in der Richtung der negativen Elektricität. Vergröfsert man die Stromintensität noch mehr, so gehen alle Stärkekügelchen zur positiven Elektrode, mögen sie grofs oder klein seyn, in der Mitte oder an der Wandung der Röhre sich befinden.

Wie der Strom der Elektrisirmaschine wirken auch der einer constanten Kette, der Entladungsstrom der Leidener Batterie, oder Inductionsströme, wenn man durch Einschalten einer Luftstrecke in den Schliessungsbogen dafür Sorge trägt, dafs nur der Oeffnungsstrom durch den Ueberführungsapparat geht.

Bei dem Entladungsstrome der Leidener Batterie gehen die Stärkekörnchen gewöhnlich ein kleines Stück in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung, und dann kehren sie plötzlich um, und gehen in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung sehr schnell aus dem Gesichtsfelde, so dafs sie einen hakenförmigen Weg beschreiben. In weiteren Röhren, etwa von 2^{mm} Durchmesser, habe ich mit den mir zu Gebote stehenden Mitteln die Stromintensität nicht so steigern können, dafs die Theilchen an der

Wandung alle zur positiven Elektrode gewandert wären. Ich bemerke hier beiläufig, daß die von mir benutzte Elektrisirmaschine eine Scheibe von 725^{mm} Durchmesser hatte, und zu der Zeit, wo sie zu vorliegenden Versuchen benutzt wurde, sehr gut wirkte.

Bei Zusatz leitender Substanzen zum destillirten Wasser beobachtet man beide Bewegungen der Stärkekörnchen, oder gar keine Bewegung.

In sehr engen Röhren wandern schon bei geringer Stromintensität alle festen Theilchen zur positiven Elektrode, und es kann dann eintreten, daß man in denselben die *beiden* Bewegungen nicht beobachten kann, sondern nur die eine im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung.

Die Bewegung beginnt und verschwindet sofort mit Beginnen und Aufhören des elektrischen Stromes unabhängig von ihrer Geschwindigkeit und Richtung.

36.

Bei der Untersuchung des Verhaltens anderer in destillirtem Wasser suspendirten Stoffe gegen strömende Elektricität habe ich außer dem erwähnten Apparate noch 2 andere von sehr ähnlicher Construction benutzt.

Der eine derselben, der in Fig. 8 Taf. VIII dargestellt ist, unterscheidet sich von dem ersten Fig. 2 nur durch das Ueberführungsrohr, welches durch ein Glasrohr *F* von 60 bis 70^{mm} Länge und 4^{mm} Durchmesser ersetzt ist. Diefes Glasröhrchen ist in seiner Mitte auf einer Strecke von 10 bis 20^{mm} Länge verengert, so daß der Durchmesser hier nur noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{7}$ Millimeter beträgt. Die Elektricität wird der Flüssigkeit durch die Platinelektroden *p*₁ und *p*₂ zugeführt, von denen die letztere in dem Korke *E* befestigt ist, den das offene Ende des eingeschnürten Ueberführungsrohres *F* trägt. Man beobachtet die suspendirten Theilchen in der Einschnürung mit einem horizontalen Mikroskop in der oben beschriebenen Weise. Dieser Apparat hat den Vortheil, daß der Widerstand der Flüssigkeitssäule, den die Elektricität zu überwinden hat, möglichst klein ist, und die Theilchen an einer Stelle betrachtet werden, an der die

Stromdichtigkeit sehr groß ist. Ich werde später (§. 43) zeigen, daß mit letzterer die Geschwindigkeit der Fortführung zunimmt. Gleichzeitig läßt sich, da der enge Theil des Ueberführungsrohres nur kurz ist, die Flüssigkeit schnell wieder aufführen und in das Ueberführungsrohr bringen, ehe die suspendirten Theilchen zu Boden gesunken sind.

Der dritte Apparat, den ich benutzt habe, ist in Fig. 10 Taf. VIII in halber natürlicher Größe dargestellt, und besteht aus einem horizontalen Glasrohr *AB* von 9^{mm} Durchmesser und 100^{mm} Länge, das in der Mitte ebenfalls auf einer Strecke von 10^{mm} Länge eingeschnürt ist, so daß sein Durchmesser hier etwa 0^{mm},4 beträgt. Die Röhre *AB* ist an ihren Enden durch 2 Korke verschlossen, an denen vorbei 2 Platindrähte *p*₁ und *p*₂ zu 2 größeren Platinplatten in das Innere der Röhren führen. 2 vertikale an die Röhrenstücke *A* und *B* angelöthete Seitenröhren von 100^{mm} Höhe und 4^{mm},5 Durchmesser gestatteten den Apparat mit Flüssigkeit zu füllen, und waren oben durch 2 Korke verschlossen, um Schwankungen der Flüssigkeit zu vermeiden, die ein Strömen derselben an der eingeschnürten Stelle, und also auch eine Bewegung der suspendirten Theilchen zur Folge gehabt hätten.

Die suspendirten Theilchen wurden auch hier an der eingeschnürten Stelle des Ueberführungsrohres beobachtet. Der Widerstand der Flüssigkeitssäule war in diesem Apparat noch geringer als in den beiden anderen, jedoch konnten die Theilchen nicht so leicht wieder in der Flüssigkeit vertheilt werden, wenn sie zu Boden gesunken waren.

Bei diesen Apparaten beobachtete man nun bei hinreichender Stromintensität immer nur eine Bewegung der in dem destillirten Wasser suspendirten Theilchen, und zwar in der entgegengesetzten Richtung der positiven Elektrizitätsströmung.

Der zuletzt beschriebene Apparat (Fig. 10 Taf. VIII) ist sehr ähnlich, wie derjenige, den Hr. Jürgensen angewandt und in der erwähnten Abhandlung p. 683 beschrieben hat, nur war bei diesem das Glasrohr *AB* an einer Stelle *M*

durch eine mit Gyps befestigte thierische Membran unterbrochen, um die Schwankungen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Obgleich also Hr. Jürgensen für gewöhnlich in Gypsauflösung statt in destillirtem Wasser die Ueberführung beobachtet haben wird, so ist es dennoch möglich, daß bei diesem Apparate und einer 32gliedrigen Grove'schen Säule nur *eine* Bewegung der festen Theilchen, nämlich die zur positiven Elektrode stattfand. Wie aber Hr. Jürgensen auch bei Apparaten anderer Construction, wie z. B. einem kleinen kreisförmigen Bassin von 40^{mm} Durchmesser (p. 682 der angeführten Abhandlung), dem durch feuchte Hollundermarkkeile die Elektricität zugeführt wurde, immer nur diese eine Bewegung beobachtet hat, ist mir unerklärlich, da es mir trotz vieler Versuche, die ich in dieser Beziehung angestellt habe, nicht hat gelingen wollen, die eine Bewegung ohne die andere herzustellen. Ich habe dabei dem Wasser, in welchem Carmintheilchen suspendirt waren, Gummi zugesetzt um in der von Hrn. Jürgensen angegebenen Weise die durch Verdunstung hervorgebrachten Strömungen zu vermeiden, habe die Höhe der Flüssigkeitsschicht in dem kleinen Bassin so klein wie möglich oder mehrere Millimeter hoch gemacht, habe die Verdunstung durch übergelegte Glasplatten zu vermeiden gesucht, oder die Flüssigkeit zwischen ein Deckgläschen und einen gewöhnlichen gläsernen Objectträger gebracht, immer fand ich zwei Bewegungen der festen Theilchen, die bei diesen Versuchen natürlich mit einem vertikalen Mikroskope beobachtet wurden. Fanden beide Bewegungen, im Sinne und im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung, auch nicht immer an derselben Stelle übereinander statt, so konnte man sie doch immer wahrnehmen, wenn man nebeneinander liegende Theile der Flüssigkeitsschicht untersuchte.

37.

In derselben Weise wie Stärke (§. 35) verhalten sich nun noch viele andere Stoffe, die also alle bei hinreichender Stromintensität zur positiven Elektrode wandern, d. h.

in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung, wenn sie in destillirtem Wasser fein vertheilt und suspendirt sind. Ich beobachtete diese Ueberführung bei folgenden Substanzen:

Platin	Schwefel
Gold	Schellack
Kupfer	Seide
Eisen	Baumwolle
Graphit	Stärke
Quarz	Lycopodium
Feldspath	Carmin
Braunstein	Papier
Asbest	Federkiel
Schmirgel	Elfenbein
Gebrannter Thon	Terpenthinöl
Porzellanerde	Schwefelkohlenstoff
Sauerstoff	Kohlensäure
Wasserstoff	Elayl

Atmosphärische Luft.

Das Platin war durch Glühen von Platinsalmiak dargestellt, das Gold durch Schütteln von Blattgold mit Wasser fein vertheilt. Kupfer und Eisen waren durch Reduction ihrer Oxyde mit Wasserstoff und starkes Glühen in dem Wasserstoffstrome erhalten worden. Quarz, Feldspath und Porcellanerde wandte ich in geschlämtem Zustande an, wie sie in den Porcellanfabriken benutzt werden. Schwefel, Schellack, Seide, Elfenbein, Asbest und gebrannter Thon waren dieselben, welche ich bei einer früheren Untersuchung über elektrische Diaphragmaströme¹⁾ angewandt hatte. Die Stärke wurde aus rohen geschabten Kartoffeln durch Abschlänmen mit destillirtem Wasser dargestellt.

Terpenthinöl und Schwefelkohlenstoff wurden durch Schütteln mit destillirtem Wasser fein vertheilt, und so schnell wie möglich mit diesem in einen Ueberführungsapparat gefüllt.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 45 u. ff.

Um atmosphärische Luft zu untersuchen braucht man nur durch einen Ueberführungsapparat von der Fig. 8 od. 10 Taf. VIII. dargestellten Form Inductionsströme oder den Entladungsstrom einer stark geladenen Leidener Flasche zu leiten. Die Erwärmung scheidet dann Gasblasen aus, die wohl von absorbirter Luft herrühren. Dafs wirklich eine grofse Erwärmung an der eingeschnürten Stelle des Ueberführungsapparates Fig. 10 stattfindet, läfst sich sehr gut an den ausgeschiedenen Luftblasen sehen, die, so lange Inductionsströme durch den Apparat fliessen, eine fortwährende, wenn auch geringe, Aenderung ihres Volumens zeigen, wegen der Schwankungen der Stromintensität und der Temperatur. Unterbricht man dann plötzlich den Strom, so verkleinern sich die Luftblasen schnell und nehmen nach dem Erkalten oft nur den dritten Theil des Volumens ein, das sie bei ihrer Entstehung zeigten. Von einer Absorption durch die Flüssigkeit kann diese Verkleinerung des Volumens nicht herrühren, da sich die ganze Erscheinung in dem kurzen Zeitraum einer viertel oder halben Minute beobachten läfst.

Wenn man den Entladungsstrom der Leidener Batterie durch den Apparat gehen liefs, während sich Theilchen Blattgold in dem engen Theile des Ueberführungsrohres befanden, so schieden sich zahlreiche Luftbläschen ab, die an der Oberfläche des Goldes gehaftet hatten. An diesen ausgeschiedenen Luftbläschen liefs sich die Ueberführung durch den elektrischen Strom zur positiven Elektrode sehr gut beobachten. War die Stromintensität gering, so wurden dieselben in einigen Fällen in der Richtung des positiven Stromes zur negativen Elektrode fortgeführt.

Um jedoch mit reinen Gasarten operiren zu können leitete ich das gereinigte und getrocknete Gas durch Glasfäden von 500^{mm} bis 1000^{mm} Länge, und 0^{mm},1 bis 0^{mm},2 Durchmesser. Diese Glasfäden wurden, nachdem man sicher seyn konnte, dafs sie ganz mit reinem Gase gefüllt waren, mit dem offenen Ende in Wasser getaucht um das Gas abzusperren und dann mit einer spitzen Löthrohrflamme ab-

geschmolzen. Man hatte so einen langen mit Gas gefüllten Glasfaden, von welchem vor einer spitzen Löthrohrflamme 30^{mm} bis 40^{mm} lange Stücke abgeschmolzen wurden.

Ein solches Stück *RS* wurde nun an einem Ende *R* mit einem Feilstrich *P* versehen und in das offene Ende des Ueberführungsrohres (Fig. 8 Taf. VIII) gebracht, wie es Fig. 9 dargestellt ist. Das Ueberführungsrohr war so eng, daß die Flüssigkeit durch Capillarattraction am Ausfließen verhindert war, selbst wenn das Rohr vertikal gestellt wurde. Dadurch, daß man das Ende *R* des Glasfadens gegen die obere Wandung und die Mitte des Glasfadens gegen die untere Wandung des Ueberführungsrohres drückte, liefs sich der Glasfaden an der Stelle *P* abbrechen, ein Theil fiel zu Boden, und durch Erwärmen des Endes *S* des längeren Theiles liefs sich eine kleine Gasblase bei *P* heraus-treiben, die durch Neigen an die enge Stelle des Ueberführungsrohres gebracht wurde. Durch vorsichtiges Blasen an dem Kautschuckschlauche des constanten Niveaus wurde dann das Ueberführungsrohr wieder ganz mit Flüssigkeit gefüllt, da bei der Entfernung des Glasfadens gewöhnlich der Tropfen an der Oeffnung abgefallen war, und der Kork *E* mit der Platinelektrode *p*₂ (Fig. 8) aufgesetzt. Durch Drücken an dem Korke *E* konnte man dann noch kleine Aenderungen in der Lage der Gasblase herbeiführen.

Haben die Gasblasen einen größeren Durchmesser als der enge Theil des Ueberführungsrohres und ist die Stromintensität groß, so kann man oft sehen, wie sie sich mühsam durch das enge Rohr durchquetschen und dabei länger werden. Sind die Blasen zu groß, so bleiben sie an einer engen Stelle des Rohres sitzen und ändern nur ihre Gestalt, aus der man aber auch schon den Sinn der Ueberführung erkennen kann.

Sauerstoff und Wasserstoff, durch Elektrolyse von destillirtem Wasser dargestellt, verhielten sich ebenso, wie dieselben Gasarten, welche aus überchlorsaurem Kali oder aus reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt waren. Das angewandte Elayl wurde auf die gewöhnliche Weise durch

Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol dargestellt, enthielt jedoch wegen der unvollkommenen Waschvorrichtung noch fremde Gasarten beigemengt. Die Kohlensäure wurde aus Kreide mit reiner concentrirter Schwefelsäure entwickelt. Sämmtliche Gase waren mit concentrirter Schwefelsäure getrocknet worden.

Die verschiedenen in dem destillirten Wasser suspendirten Substanzen werden verschieden leicht von dem elektrischen Strome fortgeführt, und namentlich modificirt die Gestalt der Theilchen die Ueberführung. Von den Gasarten schien Sauerstoff leichter als Wasserstoff übergeführt zu werden zur positiven Elektrode, doch möchte ich mir kein bestimmtes Urtheil in dieser Beziehung erlauben.

Im Allgemeinen waren die suspendirten Theilchen kurz vor der Einwirkung des elektrischen Stromes mit der bewegten und aufgeführten Flüssigkeit in Berührung gewesen, da sie sonst eben nicht in der Flüssigkeit schwebten.

Ich habe aber bei den Substanzen die länger suspendirt blieben, dieselbe Ueberführung beobachtet, mochte die Flüssigkeit lange ruhig gestanden haben oder kurz vorher bewegt worden seyn.

Bei einem Versuche beobachtete ich die Fortführung von Carmintheilchen, die 3 Wochen lang so ruhig wie möglich in destillirtem Wasser suspendirt gestanden hatten, und konnte keinen Unterschied in der Fortführung bemerken, nachdem das Wasser stark bewegt worden war.

38.

In Terpenthinöl gehen die meisten Substanzen umgekehrt wie in Wasser, nämlich in der Richtung des positiven Stromes. Diese Ueberführung läßt sich natürlich nur mit dem Strome der Elektrisirmaschine und der Leidener Batterie, unter besonders günstigen Verhältnissen auch mit Inductionsströmen beobachten.

Die einzige Substanz, die in Terpenthinöl wie in Wasser in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung fortgeführt wird, ist Schwefel.

In der Richtung des positiven elektrischen Stromes beob-

achtete ich die Fortführung in Terpenthinöl bei folgenden Substanzen:

Platin	Schellack
Gold	Seide
Kupfer	Baumwolle
Eisen	Stärke
Quarz	Lycopodium
Feldspath	Carmin
Braunstein	Papier
Gebrannter Thon	
Alkohol	Wasser
Sauerstoff	Kohlensäure
Wasserstoff	Atmosphärische Luft.

Die festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen wurden in derselben Weise, wie es bei dem Wasser beschrieben ist, in der Flüssigkeit suspendirt. Mit elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff und Sauerstoff habe ich die Ueberführung in Terpenthinöl nicht untersucht.

Die Fortführung der Gasarten liefs sich in Terpenthinöl besser mit dem Strome der Elektrisirmaschine als mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie beobachten, wohl weil in ersterem Falle die Stromintensität gröfser war.

40.

Ich beobachtete ferner, dafs Terpenthintropfen in Alkohol No. 2 (vergl. §. 22) fortgeführt wurden zur positiven Elektrode, also im entgegengesetzten Sinne der positiven Elektricitätsströmung, mit dem Strome der Elektrisirmaschine.

Ebenso verhielten sich in dem absoluten Alkohol No. 1 (vergl. §. 22) Theilchen von atmosphärischer Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Elayl. Die Wirkung auf letztere Gasart schien am schwächsten. Diese Lufttheilchen wurden alle zur positiven Elektrode fortgeführt, sowohl mit dem Strome der Elektrisirmaschine, als auch mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie, Inductionsströmen und dem constanten Strome von 80 Grove'schen Ele-

menten, jedoch trat die Wirkung bei letzteren nicht so hervor, wie bei dem ersten.

Luftbläschen oder Terpenthin werden also in Alkohol umgekehrt wie die Flüssigkeit selbst fortgeführt, in welcher sie suspendirt sind.

In dem Alkohol No. 3 (vergl. §. 28), der in Glasröhren in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes fortgeführt wurde, wurden auch Bläschen von atmosphärischer Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure in umgekehrter Richtung wie in reinem Alkohol fortgeführt, nämlich zur negativen Elektrode. Hier konnte ich aber mit constanten Strömen wegen der schwachen Stromintensität keine Ueberführung beobachten, mit dem Entladungsstrome der Leidener Batterie nur in einigen Fällen, ganz sicher aber mit dem Strome der Elektrisirmaschine.

Suspendirte ich Quarz in Schwefelkohlenstoff, der sich in einer solchen Glasröhre befand, dafs er in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung wie Wasser fortgeführt wurde (vergl. §. 32), so wurden die Quarztheilchen vom Strome der Elektrisirmaschine in der Mitte und an der Wandung der Röhre in demselben Sinne, also ebenfalls zur negativen Elektrode, fortgeführt. Ebenso verhielten sich Theilchen von atmosphärischer Luft oder Wasser, doch ist bei letzterem die Wirkung schwach, da die Theilchen mit grofser Kraft an der Glaswandung haften, wenn sie von Schwefelkohlenstoff umgeben sind.

Aus allen diesen Versuchen folgt also, dafs die Richtung der Fortführung durch elektrische Ströme durchaus nicht an den Aggregatzustand der Körper gebunden ist.

41.

Der Untersuchung der Gesetze der Fortführung von Substanzen, die in Flüssigkeiten suspendirt sind, stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dafs es sehr schwer ist Körper zu erhalten, die eine gleichmäfsige Form, also Kugelgestalt haben, und dabei doch hinreichend lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, um daran Messungen anstellen zu können.

Die folgende Methode hat sich noch am besten bewährt.

Kocht man nämlich *Lycopodiumsaamen* kurze Zeit mit Wasser, so daſs ein Theil der daran haftenden Luft entweicht, so finden sich Theilchen, die fast genau das specifische Gewicht des Wassers haben und längere Zeit an derselben Stelle schweben bleiben. Ich brachte nun solche suspendirte Theilchen mit destillirtem Wasser in einen Ueberführungsapparat von der Form Fig. 2 Taf. VIII, dessen Ueberführungsrohr 1^{mm},89 Durchmesser hatte. Die drei Platinelektroden des fast horizontal gestellten Ueberführungsrohres hatten 230^{mm} Abstand von einander, so daſs man die Elektrizitätsströmung durch eine Flüssigkeitssäule von 230^{mm} oder 460^{mm} Länge leiten konnte. Die Oeffnung des Steigerohres wurde, nachdem dasselbe vollständig mit Flüssigkeit gefüllt war, durch einen kleinen Kork verschlossen.

Es wurde dann ein *Lycopodium*kügelchen, das sich nahe der Röhrenaxe befand, mit dem horizontalen Mikroskope beobachtet, in dessen Ocular wie gewöhnlich das Glasmikrometer angebracht war, so daſs 22,9 sc. des letzteren einem Millimeter entsprachen.

Mit einem Chronometer, das 0",4 schlug, wurde die Zeit bestimmt, die das *Lycopodium*kügelchen gebrauchte, um 5 oder 10 Scalentheile des Glasmikrometers zu durchlaufen unter dem Einflusse eines constanten Stromes, dessen Intensität von einem Multiplicator mit astatischer Nadel und Spiegelablesung gemessen wurde. Die folgende Tabelle giebt unter t'' die Zeit in Sekunden, die das Theilchen gebrauchte um 5 Scalentheile zurückzulegen; das negative oder positive Vorzeichen bedeutet nur, daſs das Theilchen, welches sich immer in der entgegengesetzten Richtung des positiven Stromes bewegte, nach dem vorderen oder hinteren Ende des Ueberführungsrohres ging. Unter T steht das Mittel der Zahlen der ersten Columnne, unter L die Länge der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke in Millimetern; die mit J und n überschriebenen Columnnen geben die am Multiplicator abgelesenen Stromintensitäten in Scalentheilen der Spiegelablesung und die Anzahl der ange-

wandten Grove'schen Elemente, welche den constanten Strom erzeugten. Die letzte Columnne enthält das Product $\frac{JT}{100}$.

Temp. = 17° C

No.	t''	T	L	J	n	$\frac{JT}{100}$
1	54",70 51",90	53",32	460 ^{mm}	40,43	32	21,56
2	23",40 23",63	23",52	230	99,77	32	23,47
3	21",08 20",00	20",54	460	115,72	77	23,77
4	8",13 8",29	8",21	230	298,10	77	24,46

Da die Zeit T umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des Theilchens, und JT , wie aus der letzten Columnne folgt, constant ist, so ist also die Geschwindigkeit des Theilchens proportional der Stromintensität, unabhängig von der Entfernung desselben von den Elektroden und unabhängig von der angewandten elektromotorischen Kraft.

42.

Es wurde ferner der Weg beobachtet, den dasselbe Lycopodiumtheilchen zurücklegte, wenn der Entladungsstrom der Leidener Batterie durch die Flüssigkeitssäule geleitet wurde. Die folgende Tafel giebt unter q die der inneren Belegung der Leidener Batterie zugeführten Elektrizitätsmengen, unter w_1 und w_2 die entsprechenden Wege in Scalentheilen des Glasmikrometers, welche das Lycopodiumkugelchen zurücklegte, wenn die von der Elektrizitätsströmung durchlaufene Flüssigkeitsstrecke 460^{mm} oder 230^{mm} Länge hatte. Der Weg ist positiv gerechnet, wenn die Leidener Batterie mit negativer Elektrizität geladen war. Die mit »Mittel« überschriebenen Columnnen enthalten die Mittel aus je 2 zusammengehörigen Werthen der vorangehenden Columnnen. s ist die Anzahl der Leidener Flaschen, aus denen die Batterie bestand.

No.	q	s = 3				s = 1	
		w ₁	Mittel	w ₂	Mittel	w ₁	Mittel
1	30	-12,15	12,375	-12,00	12,675		
	-30	12,60		13,35			
2	25	-9,85	9,675	-10,00	9,775		
	-25	9,50		9,55			
3	20	-7,53	7,790	-7,76	7,890	-7,55	7,70
	-20	8,05		8,02		7,85	
4	15	-5,40	5,500	-6,03	6,100	-5,82	5,87
	-15	5,60		6,17		5,92	
5	10	-3,75	3,825	-3,76	3,785	-4,20	4,165
	-10	3,90		3,90		4,13	
6	5	-2,02	2,210	-2,20	2,300	-1,70	2,065
	-5	2,40		2,40		2,43	

Temp. = 17° C.

Aus diesen Zahlen folgt, daß die von dem Theilchen zurückgelegten Wege proportional der Quantität Electricität sind, die durch die Flüssigkeitssäule strömt, unabhängig von der Länge dieser Flüssigkeitssäule und der Oberfläche der Batterie.

Die Zeit, in welcher das Theilchen den Weg zurücklegt, war so kurz, daß sie nicht gemessen werden konnte, und kleiner als eine halbe Sekunde.

Das Lycopodiumtheilchen, an welchem die vorstehenden Beobachtungen angestellt wurden, hatte 0,8 sc. Durchmesser (22,9 sc. = 1^{mm}) und sank in 3 Stunden etwa 4 sc. in dem destillirten Wasser.

Der zurückgelegte Weg wurde wenig kleiner, wenn die Dauer der Entladungszeit durch Einschaltung einer Röhre mit Alkohol in den Schließungskreis der Batterie bedeutend vergrößert wurde. Nur bewegte sich das Theilchen natürlich langsamer, da die Entladung bisweilen 2 Minuten dauerte.

43.

Sehr schwer sind diese Beobachtungen mit denen in engeren Röhren vergleichbar, oder mit der Bewegung der Lycopodiumtheilchen an der Röhrenwandung, da diese Beobachtungen nicht an demselben Theilchen angestellt werden können, die Theilchen also verschiedene Oberfläche und

Masse haben, und an der Röhrenwandung nicht frei beweglich sind, sondern rollen. Jedenfalls folgt jedoch aus meinen Versuchen, daß in engeren Röhren bei derselben Stromintensität die Theilchen größere Geschwindigkeit haben, daß ferner die Theilchen an der Röhrenwandung, die also in dem destillirten Wasser in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung fortgeführt werden, sich ebenfalls mit einer der Stromintensität proportionalen Geschwindigkeit bewegen, im Allgemeinen jedoch etwas langsamer gehen als die Theilchen in der Mitte der Röhre.

Bei den Apparaten mit eingeschnürten Ueberführungsröhren (Fig. 8 und 10) sieht man sehr deutlich, daß die Theilchen an den engsten Stellen am schnellsten fortgeführt werden, daß also mit wachsender Stromdichtigkeit die Geschwindigkeit der Bewegung der Theilchen zunimmt, wenn man unter Stromdichtigkeit die durch die Einheit des Querschnitts in der Zeiteinheit strömende Elektrizitätsmenge versteht.

Mit anderen Flüssigkeiten und anderen suspendirten Theilchen habe ich keine messenden Versuche anstellen können, da es unmöglich ist, Theilchen von regelmäßiger Form zu erhalten, die längere Zeit suspendirt bleiben. Selbst in Terpenthinöl sinken Lycopodiumtheilchen sofort unter, weil das Terpenthinöl die an denselben haftende Luft schnell absorhirt.

44.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, wenn man wieder Wasser und Stärkekörnchen als Repräsentanten der fortgeführten Flüssigkeit und suspendirten Substanzen nimmt, daß das Wasser an der Röhrenwand fortgeführt wird in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung, und alle Stärkekörnchen in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung. Beide Bewegungen haben eine Geschwindigkeit proportional der Stromintensität. Das fortgeführte Wasser fließt in der Röhrenaxe zurück, da es nicht anders ausweichen kann. An der Röhrenwandung reißt das Wasser die Stärkekörnchen mit fort, und überwindet deren eigene

Bewegung, während in der Nähe der Röhrenaxe die eigene Bewegung der Stärkekörnchen durch die der Wassertheilchen vermehrt wird. Bei gröfserer Stromintensität wird die Wasserbewegung wegen der Reibung an der Röhrenwand verzögert, während die Stärkekörnchen sich nach wie vor frei bewegen können. Dadurch werden die Stärkekörnchen in den Stand gesetzt, die Wasserbewegung zu überwinden, und wandern jetzt alle zur positiven Elektrode. Bei einer bestimmten Stromintensität sind aber nur die gröfseren Stärkekörnchen im Stande, die Wasserströmung zu überwinden, während die kleineren Stärkekörnchen von der Wasserströmung noch mitgerissen werden.

Da die Geschwindigkeit, von der die Stärkekörnchen bewegt werden, von der Stromdichtigkeit abhängt, so werden dieselben in engen Röhren um so leichter die Wasserbewegung überwinden können, zumal in engen Röhren die Reibung, welche die Wassertheilchen erleiden, viel gröfser ist. Dadurch kann es denn auch kommen, dafs in sehr engen Röhren selbst bei geringer Stromintensität kein Stärkekörnchen von der Wasserströmung mitgerissen wird, sondern alle in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung wandern.

Alle anderen in Wasser suspendirten Theilchen verhalten sich analog, nur wird die Gestalt, Masse und Natur derselben die Erscheinung modificiren.

Durch diese Betrachtung erklärt es sich auch, weshalb Reufs bei dem oben (§. 34) beschriebenen Versuche eine Fortführung der Thontheilchen nur in den Poren des Sandes beobachtete, wo die Stromdichtigkeit grofs war. Wenn die Stromdichtigkeit kleiner wurde, wie ausserhalb der Poren des Sandes, überwog die Wirkung der Schwere über die fortführende Wirkung der Elektricität und die Thontheilchen fielen zu Boden.

45.

Alle diese bisher beschriebenen Erscheinungen glaube ich nun durch Elektricitätserrregung bei dem Contact der

Flüssigkeit mit der Röhrenwand und den suspendirten Theilchen erklären zu können.

Ich werde mich bei der Erklärung auf die Wirkung constanter galvanischer Ströme beschränken, auf welche die Wirkungen inconstanter Ströme zurückgeführt werden können, da man dieselben als eine Reihe constanter Ströme von kurzer und verschiedener Intensität ansehen kann.

Fast man der Einfachheit halber fürs Erste den Fall ins Auge, wo Wasser in einer Glasröhre in der Richtung der positiven Elektricitätsströmung fortgeführt wird, so spielt das Wasser hierbei eine doppelte Rolle, einmal als Leiter der Elektricität, und dann als Isolator. Als Leiter insofern, als überhaupt ein elektrischer Strom zu Stande kommt, und sich also auf der ganzen Oberfläche des Wasserfadens freie Elektricität finden wird, deren Dichtigkeit von Querschnitt zu Querschnitt variiert¹⁾. Andererseits wird aber ein auf irgend eine Weise elektrisch gewordenen Wassertheilchen nicht augenblicklich seine Elektricität an das zunächst liegende Wassertheilchen abgeben, sondern es wird eine gewisse Zeit verfließen, ehe dies geschieht.

Ein Wassertheilchen an der Röhrenwand wird nun durch Contact mit derselben positiv elektrisch und die freie positive Elektricität E desselben wird von derselben Kraft, die den constanten Strom erzeugt, nämlich von der freien Elektricität auf der Oberfläche des Wasserfadens, fortgetrieben in der Richtung des positiven Stromes. Da aber das Wassertheilchen von dieser Elektricitätsmenge E nicht augenblicklich sich trennen kann, so wird es mit fortgezogen in der Richtung des positiven Stromes. Die Fortführung von Flüssigkeitstheilchen durch den elektrischen Strom tritt daher nur bei schlecht leitenden Flüssigkeiten auf, wo die einzelnen Theilchen ihre Elektricität nicht schnell abgeben können, und ist unter sonst gleichen Verhältnissen um so größer, je schwerer die Elektricität von einem Flüssigkeitstheilchen zum anderen übergeht, je größer der specifische Leitungswiderstand der Flüssigkeit ist.

1) Vergl. Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 78, S. 506.

Die Kraft oder die Geschwindigkeit, mit welcher ein Wassertheilchen fortgeführt wird, wird proportional der Kraft seyn, mit welcher die Elektrizitätsmenge E fortgeführt wird, also proportional mit der GröÙe E selbst und proportional der treibenden Kraft, die den constanten Strom erzeugt, also auch proportional der Stromintensität, da diese letztere proportional der treibenden Kraft ist.

Da mit der Natur der Röhrenwand sich die elektromotorische Kraft zwischen Wasser und Röhrenwand, also auch die Elektrizitätsmenge E ändert, so wird die Geschwindigkeit, mit der die Wassertheilchen an der Röhrenwand fortgeführt werden unter sonst gleichen Bedingungen größer seyn, je größer die elektromotorische Kraft zwischen Wasser und der Substanz der Röhrenwand ist.

Hat man ein in Wasser suspendirtes Theilchen, z. B. ein Stärkekörnchen, so wird auf diesem durch Contact mit dem Wasser die negative Elektrizitätsmenge $-E$, sich ansammeln, und da diese von der Kraft, die den constanten Strom erzeugt, in der Richtung des negativen Stromes fortgetrieben wird, so zieht sie das Stärkekörnchen mit fort. Die Geschwindigkeit der Fortführung ist proportional mit $-E$, also proportional mit der elektromotorischen Kraft zwischen Wasser und Stärkekörnchen, und proportional mit der Stromintensität, ganz entsprechend der Fortführung der durch Contact mit der Röhrenwand elektrisch gewordenen Wassertheilchen.

46.

Es sey mir gestattet der Uebersichtlichkeit wegen der ganzen Betrachtung eine mathematische Gestalt zu geben.

Nennt man V das Potential der freien Elektrizität auf der Oberfläche eines linearen Leiters, also hier des Flüssigkeitsfadens in der Röhre, J die Stromintensität, k die spezifische Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und q den Querschnitt des linearen Leiters, so hat man, mit x die parallel der Röhrenaxe gerechnete Entfernung eines Querschnitts vom Anfangspunkte der Coordinaten bezeichnet'),

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 75, S 191.

$$J = -kq \cdot \frac{dV}{dx}$$

oder also

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{J}{kq} \quad \dots \quad (1).$$

Nennt man ferner η die Elektrizitätsmenge, die sich auf der Einheit der Oberfläche ansammelt in Folge der elektromotorischen Kraft bei dem Contact der Flüssigkeit und der Röhrenwand, so hat man die in einem Röhrenstücke von der Länge dx in der Zeiteinheit übergeführte Menge Flüssigkeitstheilchen

$$m = -C \cdot \frac{\eta o}{k} \frac{dV}{dx} dx \quad \dots \quad (2)$$

wo o die innere Oberfläche eines Röhrenstücks von der Länge l und C eine Constante ist, die von der Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander und gegen die Röhrenwand abhängt. Setzt man für $\frac{dV}{dx}$ seinen Werth aus der Gl. (1) ein, so wird

$$m = C \cdot \frac{\eta o J}{k^2 q} dx \quad \dots \quad (3).$$

Nimmt man $\frac{dV}{dx}$ oder J auf der ganzen von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke constant an, so hat man für die Flüssigkeitsmenge M , welche auf einer Röhrenstrecke von der Länge l in der Zeiteinheit überführt wird

$$M = C \cdot \frac{\eta o}{k} \frac{l}{kq} J \quad \dots \quad (4).$$

Nach den Beobachtungen von Wiedemann¹⁾ und mir ist M unter sonst gleichen Verhältnissen proportional der Stromintensität und proportional dem Widerstande $\frac{l}{kq}$ der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke (da ja $J \frac{l}{kq} =$ der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette ist), wenn man die der Fortführung durch die Elektrizität entgegengesetzte Wirkung der Schwere vernachlässigen kann (vergl. §. 17, 26, 29). Soll mit diesen Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 87, S. 348. Wiedemann Galvanismus I, S. 378sqq.

suchen der durch die Theorie gefundene Ausdruck 4. übereinstimmen, so muß man annehmen, daß der Factor $\frac{C\eta_0}{k}$ einen constanten Werth behält, wenn die Natur der Flüssigkeit sich ändert. Da sich aber mit k gleichzeitig auch η , die elektromotorische Kraft zwischen Flüssigkeit und Röhrenwand und ebenso die Constante C , die von der Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander und gegen die Röhrenwand abhängt, ändert, so kann man erst bei genauer Kenntniß dieser Größen ein sicheres Urtheil über die Uebereinstimmung der Gl. (4) mit der Erscheinung fällen.

Setzt man Säuren oder Salzlösungen dem destillirten Wasser zu, so wird dadurch einmal k vergrößert, und dann auch η geändert (vergl. §. 49).

Die durch diesen Zusatz herbeigeführte Verminderung des specifischen Leitungswiderstandes und der elektromotorischen Kraft bedingen beide eine Verminderung der fortgeführten Wassermenge.

Alkohol zeigt in Glasröhren eine geringere Ueberführung als Wasser (§. 22) und dies erklärt sich dadurch, daß die elektromotorische Kraft zwischen Glas und Alkohol geringer ist, als zwischen Glas und Wasser. Wechselt die elektromotorische Kraft durch Zusatz fremder Substanzen ihr Vorzeichen, wie bei Alkohol No. 3 (§. 28, 29), so findet eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinne statt, da ja die Gl. (4) sofort ergiebt, daß mit dem Vorzeichen von η oder J auch die Richtung der Ueberführung sich ändern muß.

Hat man Flüssigkeiten, die wie Terpenthinöl in einigen Röhren (Schwefel) in der Richtung des positiven Stromes, in anderen (Glas, Schellack) in der Richtung des negativen Stromes fortgeführt werden (§. 32), so würden sie in Contact mit der Substanz der ersten Röhre positiv, durch Contact mit der Substanz der anderen Röhren negativ elektrisch werden müssen.

Da es bekannt ist, wie geringe Unterschiede der Beschaffenheit der Substanzen eine Verschiedenheit in der Erre-

gung der Contactelektricität hervorrufen, so kann es auch nicht befremden, daß Schwefelkohlenstoff (§. 32) in Röhren aus verschiedenem Glase in verschiedener Richtung durch den elektrischen Strom fortgeführt wird, indem er durch Contact mit einigen Glassorten positiv, durch Contact mit anderen negativ elektrisch wird.

Hat man es mit constanter Stromintensität zu thun, so wird in Röhren mit kreisförmigem Querschnitt q schneller abnehmen, als o , es muß also in Röhren von kleinerem Querschnitt die übergeführte Flüssigkeitsmenge unter sonst gleichen Verhältnissen größer seyn. Dazu kommt, daß in engen Röhren die Reibung größer ist, und also weniger Flüssigkeit von der Schwere in derselben Zeit zurückgeführt wird, der durch die Elektricität hervorgebrachten Bewegung entgegen. Es ist dies in Uebereinstimmung mit den oben gefundenen Thatsachen. (Vergl. §. 10 und auch §. 18, 19, 22.)

In Röhren mit ringförmigem Querschnitt wird aus denselben Gründen die übergeführte Flüssigkeitsmenge größer seyn als in solchen mit kreisförmigem Querschnitt von gleicher Größe, wie es ebenfalls der Versuch ergibt. (Vergl. §. 11 und auch §. 19.)

Die Größe η mißt die elektromotorische Kraft bei dem Contact des Wassers und der Röhrenwand, und ist diese größer, so muß auch die übergeführte Flüssigkeitsmenge unter sonst gleichen Bedingungen größer seyn, d. h. sie muß von der Natur der Röhrenwand abhängen.

Die oben angeführten Versuche ergeben auch für Wasser in Contact mit einer Schellack-, Glas- oder Silberöhre, oder mit einer Thon- oder Platinoberfläche verschiedene Ueberführung (§. 19 bis 21).

Ich habe übrigens schon früher mehrfach angedeutet, daß die Fortführung der Flüssigkeiten in den Ueberführungsröhren eine sehr complicirte Erscheinung ist. Nur die Flüssigkeit an der Röhrenwandung wird von der Elektricität fortgeführt, während sie in der ganzen Röhre durch die Schwere getrieben, zurückfließt. Diese letztere Menge

ist aber selbst in den allereinfachsten Fällen, wo die Röhren kreisförmigen Querschnitt haben, die Flüssigkeit Wasser und der Druck constant ist, weder theoretisch noch experimentell genügend bekannt. Die einfachsten Theorien nehmen an, dafs in gleichen Abständen von der Röhrenaxe die Wassertheilchen gleiche Geschwindigkeit haben, und dafs die Geschwindigkeit in der Nähe der Röhrenwandung am kleinsten ist. Bei den vorliegenden Versuchen jedoch, wo die Elektrizität die Flüssigkeitstheilchen an der Röhrenwandung fortführt, befinden sich die Theilchen mit der kleinsten Geschwindigkeit auf einer Cylinderfläche zwischen Röhrenaxe und Röhrenwandung. Innerhalb dieser Cylinderfläche haben die Theilchen eine entgegengesetzte Bewegung wie auferhalb. Die Gesetze also, nach denen das Strömen der Flüssigkeiten in Capillarröhren stattfindet, werden ganz andere seyn, wie hier, wo ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit geht. Dabei sind andere Verhältnisse, wie die Veränderung der Reibung der Flüssigkeitstheilchen gegeneinander und gegen die Röhrenwand durch den elektrischen Strom, durch Auflösung der Glaswand u. s. f. noch gar nicht berücksichtigt, so dafs es einer viel tiefer eingehenden Betrachtung bedarf, um alle diese Verhältnisse mit in Rechnung bringen zu können.

Für den vorliegenden Zweck mag der Nachweis genügen, dafs die für die Ueberführung gefundenen Gesetze und Erscheinungen der aufgestellten Theorie nicht widersprechen, und sogar theilweise aus derselben vorhergesagt werden können.

47.

Die Geschwindigkeit v , mit der ein suspendirtes Theilchen, also ein Stärkekörnchen fortgeführt wird, ergibt sich durch eine ganz analoge Betrachtung, wie diejenige zu Anfang des §. 46

$$v = C, o, \eta, \frac{J}{kq} \dots \dots \dots (5)$$

wo o , die Oberfläche des Stärkekörnchen, η , die in Folge der elektromotorischen Kraft zwischen Stärke und Wasser

auf der Einheit der Oberfläche angehäuften Elektricitätsmenge und C_1 eine Constante ist, die von der Reibung des Stärkekörnchens gegen die Flüssigkeit abhängt, sowie von dem specifischen Leitungsvermögen k der umgebenden Flüssigkeit. Wenn nämlich die letztere die Elektricität schlecht leitet, und das Stärkekörnchen hat durch Contact mit einem ersten Wassertheilchen die freie Elektricitätsmenge $-E_1$ erhalten, so wird bei der Bewegung des Stärkekörnchens diesem durch Contact mit einem zweiten Wassertheilchen eine zweite Elektricitätsmenge $-E_2$ mitgetheilt werden, noch ehe es die erste Elektricitätsmenge $-E_1$ vollständig verloren hat. Da dann also das Stärkekörnchen eine grössere Menge freier Elektricität auf seiner Oberfläche hat, so wird es auch mit grösserer Geschwindigkeit fortgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Stärkekörnchen wird also durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen zum destillirten Wasser verkleinert, wegen des grösseren Leitungsvermögens der umgebenden Flüssigkeit. Dazu kommt dann noch, dass dadurch gleichzeitig auch η , verkleinert wird.

Analog den Stärkekörnchen verhalten sich die anderen suspendirten Substanzen, da ich dieselben ja nur als Repräsentanten der letzteren der Einfachheit des Ausdrucks wegen angenommen hatte.

Aus der Gl. (5) folgt, dass mit der Grösse von o , die Geschwindigkeit der Fortführung zunimmt. Damit ist es ganz in Uebereinstimmung, dass die grösseren Stärkekörnchen eher die entgegengesetzte Wasserströmung überwinden, als die kleinen Stärkekörnchen (§. 35).

Ebenso ist die Geschwindigkeit der suspendirten Theilchen proportional mit der Stromintensität in Uebereinstimmung mit den Versuchen (§. 41).

Da bei den suspendirten Theilchen die Wirkung der Schwere nicht in Betracht kommt, so ist es auch begreiflich, dass hier bei der Fortführung durch den Entladungsstrom der Leidener Batterie der Einfluss der Dichtigkeit der Elektricität auf der Oberfläche der Batterie zurücktritt, und der zurückgelegte Weg nur von der Quantität Elek-

tricität abhängt, die durch die Einheit des Querschnitts fließt. Die Geschwindigkeit der Bewegung jedoch hängt von der in jedem Augenblicke vorhandenen Stromintensität ab (§. 42).

Vertheilt sich die vermöge der Schwere zurückfließende Wassermasse über einen größeren Querschnitt, wie es bei den oben erwähnten Versuchen der Fall war, so wird die Geschwindigkeit der einzelnen Wassertheilchen nur gering seyn, und die Bewegung der suspendirten Theilchen wird dadurch nur unbedeutend modificirt werden.

Die Richtung der Bewegung muß ebenso wie bei der Fortführung der Flüssigkeitstheilchen an der Röhrenwand mit dem Vorzeichen von J oder η , sich ändern.

Damit ist es dann ganz in Uebereinstimmung, daß analog der Fortführung des Terpenthinöls in Schwefel- oder Schellackröhren und Thondiaphragmen, suspendirte Schwefeltheilchen in Terpenthinöl zur positiven, Schellack und Thontheilchen zur negativen Elektrode fortgeführt werden, daß Terpenthintropfen in Wasser in umgekehrter Richtung fortgeführt werden, wie Wassertropfen in Terpenthinöl u. s. f.

Da Lufttheilchen in Wasser in der Richtung der negativen, und in Terpenthinöl in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung fortgeführt werden, so müßte man annehmen, daß sie durch Contact mit Wasser negativ, durch Contact mit Terpenthinöl positiv elektrisch werden.

Mit der Richtung der Ueberführung von Luftbläschen in Wasser ist dann auch die von Armstrong beobachtete Erscheinung in Uebereinstimmung (§. 34), wonach Staubtheilchen auf der Außenseite des überall mit Luft umgebenen Wassercylinders in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt wurden, indem sie hier, analog den Stärkekörnchen (§. 35, 44) von den an der Gränze von Luft und Wasser fortgeführten Wassertheilchen mitgerissen wurden. In der Mitte des Wassercylinders zeigten jedoch die Staubtheilchen ihre eigene normale Bewegung in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung.

Mit der Thatsache, daß die Flüssigkeitstheilchen an der Röhrenwand fortgeführt werden, stimmt auch die merkwürdige Erscheinung vollständig überein, daß Wasser das Glas leichter auflöst, wenn es von Elektricität durchflossen wird, als wenn dieß nicht der Fall ist. (§. 7.)

Wenn nämlich die Elektricität die Theilchen an der Röhrenwandung fortführt, so wird die concentrirte Glaslösung immer abgespült und Wasser oder verdünnte Glaslösung tritt an ihre Stelle, die natürlich leichter neues Glas aufnimmt, als die schon mit Glas gesättigte Flüssigkeit.

Bewegt man das Wasser mechanisch in der Röhre, etwa durch Blasen an dem Kautschuckschlauche des Ueberführungsapparates, so wird die Flüssigkeitsschicht an der Röhrenwandung wenig oder gar nicht bewegt, und die concentrirte Glaslösung bleibt an der Röhrenwandung haften. Man kann daher durch mechanische Bewegung des Wassers die Auflösung des Glases nicht so beschleunigen, wie durch Durchleiten von Elektricität.

Da besonders die Flüssigkeit in der Nähe der Wandung durch Auflösen des Glases ihre Leitungsfähigkeit ändert, so wird dadurch die Fortführung der Flüssigkeitstheilchen selbst mehr beeinflusst werden, als die Fortführung von suspendirten Theilchen, die in der Nähe der Röhrenaxe sich befinden; daher zeigten auch die Versuche an den suspendirten Lycopodiumtheilchen eine größere Uebereinstimmung als die über die Fortführung des Wassers selbst.

Da alle Theilchen, die in destillirtem Wasser suspendirt sind, in der Richtung der negativen Elektricitätsströmung fortgeführt werden, so müßte man annehmen, daß sie in Contact mit Wasser alle negativ elektrisch werden. Es ist dieß in voller Uebereinstimmung mit der sonstigen Erfahrung.

Nimmt man an, wie das wohl wahrscheinlich ist, daß Reibungs- und Contactelektricität identisch sind, so ist ein-

mal durch Versuche von Faraday¹⁾ bewiesen, daß das Wasser der positivste aller Körper ist, also durch Reibung mit allen anderen Substanzen positiv wird. Gleichzeitig fand Faraday durch Zusatz leitender Substanzen zum destillirten Wasser die Elektricitäts-erregung bedeutend verkleinert.

Ueber die Erregung von Elektricität durch Contact von Metallen und leitenden Substanzen mit destillirtem Wasser hat Pécelet²⁾ Versuche angestellt, und gefunden, daß alle Substanzen durch dasselbe negativ elektrisch erregt werden, mit Ausnahme von Braunstein, der positiv elektrisch werden soll. Pécelet giebt jedoch nicht genau an, auf welche Weise die in der angeführten Abhandlung gegebenen Zahlen gefunden worden sind und scheint die Elektricitäts-erregung durch die Feuchtigkeit der Hand ganz außer Acht gelassen zu haben.

Ich habe deshalb Condensatoren construiert, die aus auf Glasplatten ausgebreitetem Braunsteinpulver und einem mit destillirtem Wasser getränkten Stücke Fließpapier bestanden. Als isolirende Substanz des Condensators wandte ich Glas oder Luft an, indem in letzterem Falle die beiden Condensatorplatten durch 3 kleine Glaskugeln von einander getrennt waren. Die Condensatorplatten wurden durch ein mit destillirtem Wasser getränktes Stück Fließpapier mit einander verbunden. Die Wasserplatte des Condensators, um diesen Ausdruck zu gebrauchen, fand sich dann, an einem Säulenelektroskope mit nasser Säule nach der Construction von Hankel³⁾ untersucht, stets positiv elektrisch, so daß in dieser Beziehung die Wanderung des Braunsteins zur positiven Elektrode in destillirtem Wasser vollständig mit der Elektricitäts-erregung durch Contact von Braunstein und Wasser übereinstimmt.

1) Faraday, *experim. research.* II, 2107.

2) *Ann. d. chim. et d. phys.* [3] t. II, p. 239. Wiedemann, *Galvanismus* I, S. 10.

3) *Pogg. Ann.* Bd. 103, S. 212.

Poggendorff's *Annal.* Bd. CXIII.

Dafs die Ueberführung von Alkohol in Glasröhren kleiner ist, als die von Wasser, ist ebenfalls in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Faraday ¹⁾, wo die festen Körper durch Reibung mit Alkohol weniger elektrisch erregt werden, als durch Reibung mit Wasser. Ebenso wird nach Faraday's Versuchen Terpenthinöl durch Reibung mit festen Körpern negativ elektrisch, mufs sich also in der Richtung der negativen Elektrizitätsströmung bewegen, während die positiv elektrischen suspendirten Theilchen in der Richtung des positiven Stromes fortgeführt werden, ganz in Uebereinstimmung mit den von mir gefundenen That- sachen.

50.

Ich habe nun versucht, materielle Theilchen künstlich zu elektrisiren, indem ich ihnen von aussen Elektrizität zuführte, und dann beobachtete, ob und wie sie unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes fortgeführt wurden.

Bekleidet man das Ueberführungsrohr eines Apparates von der Form Fig. 2 Taf. VIII. mit Stanniol, ohne dafs dieser mit den Platinelektroden in leitende Verbindung kommt, und füllt den ganzen Apparat in gewöhnlicher Weise mit destillirtem Wasser, so entsteht eine Leidener Flasche, deren äufsere Belegung von der Stanniolbekleidung, deren innere von dem Wasser an der Röhrenwandung gebildet wird. Wenn man nun die Stanniolbekleidung mit der inneren Belegung einer positiv oder negativ geladenen Leidener Flasche in Verbindung setzt, deren äufsere Belegung zur Erde abgeleitet ist, so werden die Wassermoleculé an der Röhrenwandung durch Vertheilung negativ oder positiv elektrisch, und man sollte also erwarten, dafs sie von einem elektrischen Strome, der in gewohnter Weise durch die Platinelektroden und das Ueberführungsrohr geleitet wird, in der Richtung der negativen oder positiven Elektrizitätsströmung fortgetrieben werden müßten.

Der Versuch zeigt aber keinen Einflufs der Elektrisirung der Stanniolbekleidung des Ueberführungsrohres auf

1) Faraday, *Experim. research.* II, 2115.

die Steighöhe, und eine nähere Ueberlegung ergibt, daß dies auch nicht der Fall seyn kann.

Durch Elektrisirung der Stanniolbekleidung wird zwar der Werth des Potentials der freien Elektricität auf der äußeren Fläche des Wasserfadens geändert, aber der Differentialquotient des Potentials bleibt ungeändert, und also auch die Kraft, welche die Elektricitätstheilchen im Innern des linearen Leiters in Bewegung setzt.

Es könnte also eine Aenderung der Fortführung nur von der Verschiedenheit der Elektricitätsmenge erwartet werden, die in den einzelnen die Röhrenwand berührenden Wassertheilchen angehäuft ist. Die Elektricitätsmenge E (§. 45), die jedes dieser Wassertheilchen vermöge der elektromotorischen Kraft zwischen Wasser und Röhrenwand enthält, wird durch die Elektrisirung der Stanniolbekleidung ebenfalls nicht geändert und man müßte also eine neue Elektricitätsmenge $\pm e$ annehmen, die jedem Wassertheilchen zugeführt wird, um eine Aenderung der Ueberführung zu erwarten. Diese Elektricitätsmenge $\pm e$ wird sich aber nicht auf der äußeren Oberfläche des Wasserfadens, sondern auf der inneren Oberfläche des gläsernen Ueberführungsrohres anhäufen. Es verhält sich damit ganz ähnlich wie mit einer Leidener Flasche mit beweglichen Belegungen, die nicht entladen wird, wenn man ihre Belegungen einzeln ableitend berührt, weil die Molecüle der inneren und äußeren Glasoberfläche die Träger der mitgetheilten Elektricität sind.

Man sieht also, daß in diesem Falle gar nicht die Wassertheilchen an der inneren Röhrenoberfläche, sondern nur die Glastheilchen elektrisirt werden, daß sonst alle Größen, die auf die Fortführung der Wassertheilchen von Einfluss sind, ungeändert bleiben, und daß man also auch keine Aenderung der Ueberführung bei diesem Versuch erwarten kann.

Es ist dies analog dem Versuche, wo die Stromstärke in einem von einem constanten Strome durchflossenen und zur Erde abgeleiteten Metalldrahte auch nicht geändert wird,

wenn man in seiner Nähe befindliche und von ihm isolirte Metallmassen elektrisirt. Hier müßte auch, da bei derselben Kraft, demselben Differentialquotienten des Potentials, mehr Elektrizität auf der Peripherie jedes Querschnittes des Metalldrahtes angehäuft ist, mit der Menge der in jedem Querschnitte vorhandenen Elektrizität die Menge der durch jeden Querschnitt hindurchgetriebenen Elektrizität oder die Stromintensität zunehmen, wenn nicht eben die Elektrizität sich auf der inneren Oberfläche der den Metalldraht umgebenden isolirenden Massen statt auf der äußeren Oberfläche des Metalldrahtes ansammelte.

51.

Ein anderer Versuch, die Fortführung elektrischer Körper unter dem Einfluß eines elektrischen Stromes zu zeigen, hatte besseren Erfolg.

Aus Glasplatten wurde ein länglicher Trog T von 150^{mm} Länge, 35^{mm} Höhe und 20^{mm} Breite zusammengesetzt, (Fig. 11 Taf. VIII) mit destillirtem Wasser gefüllt und durch 2 Platindrähte p_1 und p_2 mit angenieteten Platinplatten der Strom einer 80gliedrigen Grove'schen Säule hindurchgeleitet. In dem Wasser zwischen den beiden Platinplatten schwebte eine kleine Metallkugel C , die durch den gläsernen Wagebalken ABC von etwa 200^{mm} Länge getragen wurde. Der vertikale Theil BC des Wagebalkens war 90^{mm} lang, und einen halben Millimeter dick, so daß auf den capillaren Meniskus, den er bei dem Durchbrechen der horizontalen Wasserschicht in dem Glaskasten bildete, nur eine ganz schwache Wirkung von den capillaren Wasserschichten an den Wänden des Glaskastens ausgeübt wurde. Die Platinplatten waren aus demselben Grunde ganz von Wasser bedeckt.

Die Kugel C befand sich an einem Platindrahte, der im Innern des Theiles CBD des Wagebalkens bis zu einem Quecksilbernäpfchen bei D führte. Die Kugel und der Platindraht, so weit er aus der Glasröhre des Wagebalkens hervorragte, waren mit geschmolzenem Schellack überzogen. Der Wagebalken war bei D mittelst eines kleinen

Schellackcylinders an einem sehr dünnen langen Glasfaden befestigt, und äußerst leicht beweglich. *E* war ein verschiebbares Gewicht, um den Theil *AB* des Wagebalkens horizontal stellen zu können.

An der hinteren Seite des Glaskastens war eine in der Zeichnung fortgelassene Millimeterscala angebracht, um die Bewegung der Kugel *C* besser beobachten zu können.

Der ganze Apparat war von einem größeren Glaskasten umschlossen um störende Luftströmungen abzuhalten.

Man beobachtete nun, wenn der Metallkugel *C* positive Elektricität durch das Quecksilbernäpfchen *D* zugeführt wurde, eine Bewegung derselben zur negativen Platinelektrode, wenn ihr negative Elektricität zugeführt wurde eine Bewegung zur positiven Platinelektrode.

Zum Elektrisiren der Metallkugel *C* benutzte ich entweder den isolirten Pol einer 80gliedrigen Grove'schen Säule, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war, oder ich theilte ihr auch direct mit einem Probescheibchen kleine Mengen Reibungselektricität mit. Unwesentlich war es wohl, daß dieselbe 80gliedrige Grove'sche Säule zu gleicher Zeit mit den Platindrähten p_1 und p_2 in Verbindung stand, wenn die freie Elektricität ihrer Pole zur Elektrisirung der Metallkugel *C* benutzt wurde.

Die Gasentwicklung an den Platinplatten in dem destillirten Wasser war höchst unbedeutend. Wurde jedoch dem Wasser Schwefelsäure zugesetzt, so war die Gasentwicklung so stark, daß dadurch die Bewegung des Wagebalkens gestört wurde und nicht mehr beobachtet werden konnte.

Man sieht, dieser Versuch mit der Drehwage ist eigentlich weiter nichts, als ein gewöhnliches Säulenelektroskop, wo das Goldblatt in Luft durch eine isolirte Metallkugel in Wasser ersetzt ist. Ob die Wirkung von der freien Elektricität auf der Oberfläche der Platinplatten herrührt oder von der Elektricität, die durch das destillirte Wasser strömt, ist durch den Versuch nicht festzustellen, da das eine ohne das andere nicht möglich ist. Ein constanter

Strom ist ja in einem Leiter nicht ohne freie Elektricität auf der Oberfläche desselben möglich, und das Potential der freien Elektricität kann sich nicht von Querschnitt zu Querschnitt ändern, ohne daß ein elektrischer Strom durch den Leiter fließt.

Der Versuch mit einem suspendirten Lycopodiumkugeln in destillirtem Wasser ist ganz entsprechend mit dem der elektrisirten Metallkugel C. Dort wurde das Lycopodiumtheilchen durch sein specifisches Gewicht in der Schwebelage erhalten, hier die Metallkugel durch die Drehwage, dort wurde das Lycopodiumtheilchen durch Contact mit dem Wasser elektrisch, und die elektromotorische Kraft verhinderte gleichzeitig, daß die negative Elektricität des Lycopodiumtheilchens wieder auf die Wassermoleküle überging, hier wurde der Metallkugel von außen Elektricität zugeführt, und die Schellackschicht verhinderte das Uebergehen derselben auf das Wasser.

Mir ist keine Thatsache bekannt, die der Erklärung der Fortführung materieller Theilchen, wie ich sie in vorliegendem gegeben habe, widerspräche. Wie dem auch sey, jedenfalls folgt aus den beschriebenen Versuchen, daß die Bewegung materieller Theilchen unter dem Einflusse der strömenden Elektricität ihrer Größe und Richtung nach nicht abhängt vom Aggregatzustande derselben, sondern von der Natur der Theilchen und der Natur der Stoffe, mit welchen dieselben in Berührung stehen.

Berlin im Juni 1861.

II.

D

regt
seite
gene
läre
rech
dess
Wi
reg
men
fun

Fun
cot
bes
und
ren
wor

lith
ren
Als
Kie
oxy
Kie
con
der
geg
13
bis

1)

II. Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths; von C. Rammelsberg.

Der durch seine Zwillinge ausgezeichnete Staurolith erregte die Aufmerksamkeit der Mineralogen, insbesondere seitdem Weifs, die Messungen Hauy's zum Grunde legend, die rhombischen Formen des Minerals auf das reguläre System zurückführte, und demgemäss das Gesetz der recht- und der schiefwinkligen Verwachsung erklärte¹⁾. Indessen haben genauere Messungen später gezeigt, dass die Winkel des Stauroliths nur Annäherungen an gewisse im regulären System bekannte Neigungen darstellen, wie namentlich Phillips, Naumann und Kenngott dies gefunden haben.

Die Zusammensetzung des Stauroliths von verschiedenen Fundorten ist von Vauquelin, Klaproth, Collet-Descotils, Thomson, Marignac, Rosales, Lohmeyer, besonders aber von Jacobson untersucht worden; seine und der beiden Vorhergenannten Arbeiten sind in den Jahren 1844 und 46 in H. Rose's Laboratorio ausgeführt worden.

Ueberblickt man die Resultate aller bisherigen Staurolithanalysen, so stösst man einerseits auf die grössten Differenzen, andererseits auf eine bemerkenswerthe Gleichheit. Als Bestandtheile des Minerals werden stets wiederkehrend Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, und oft etwas Manganoxyd und Magnesia aufgeführt. Nun ist der Gehalt an Kieselsäure von 27 bis 50 Proc., der Gehalt an Thonerde von 55 bis 36 Proc. gefunden, so dass je grösser die Menge der Kieselsäure, um so kleiner die der Thonerde ist. Dagegen fällt es auf, dass die Menge des Eisenoxys nur von 13 bis 18 Proc., schwankt, in den meisten Fällen aber 15 bis 16 Proc. beträgt. Diese grossen Gehaltsschwankungen

1) Abh. der Akad. d. Wiss. zu Berlin 1831.

der beiden Hauptbestandtheile können schon bei den älteren Analysen kaum von Versuchsfehlern hergeleitet werden, auch wenn man sich erinnert, daß ähnliche Thonerdesilikate, wie der Cyanit und Andalusit, früher unrichtig analysirt waren. Ganz und gar aber mußte diese Vermuthung fallen, als Jacobson, welcher auf die Scheidung der Kieselsäure und der Thonerde die größte Aufmerksamkeit verwandte, zwar nicht jenes Maximum von 50 Proc. Kieselsäure, wohl aber eine Differenz von 27 bis 40 Proc. fand.

Da kein Grund zu der Annahme vorliegt, daß die Ursache der verschiedenen Zusammensetzung der Staurolithe in einer Zersetzung (Verwitterung) zu suchen sey, so mußte man annehmen, daß drei oder vier verschiedene Verbindungen als Staurolith auftreten. Es ist nämlich, den Analysen Jacobson's zufolge, das Sauerstoffverhältniß der Basen und der Säure, sowie die daraus sich ergebende Formel für den Staurolith von



$$\text{Gotthardt} = 2 : 1 = \ddot{R}^4 \ddot{Si}^3$$

$$\text{Airolo} = 1,6 : 1 = \ddot{R}^{10} \ddot{Si}^9 \left(1\frac{2}{3} : 1\right)$$

$$\text{Ural} = 1,3 : 1 = \ddot{R}^8 \ddot{Si}^9 \left(1\frac{1}{3} : 1\right)$$

$$\text{Bretagne} = 1,24 : 1 = \ddot{R}^5 \ddot{Si}^6 \left(1\frac{1}{4} : 1\right)$$

$$\ddot{R} \text{ ist fast immer} = \frac{5}{6} \ddot{Al} + \frac{1}{6} \ddot{Fe}.$$

Jacobson hat zugleich gefunden, daß das specif. Gewicht des Stauroliths mit Zunahme der Kieselsäure sich vermindert.

Jede Erklärung einer so mannfaltigen und in keinem Falle einfachen Zusammensetzung des Stauroliths blieb rein hypothetisch, mochte man nun eine Isomorphie der Silikate $\ddot{R}^m \ddot{Si}^n$ voraussetzen, oder ganz willkürlich annehmen, jene verschiedenen Verbindungen seyen auf Vereinigungen einfacher Silikate zurückzuführen, wie etwa

$$\ddot{R}^2 \ddot{Si} = a \quad \ddot{R} \ddot{Si} = b \quad \ddot{R} \ddot{Si}^2 = c,$$

um demgemäß die vier Formeln als

$$a + 2b$$

$$a + 8b$$

$$c + 7b$$

$$c + 4b$$

zu betrachten.

Ich hatte schon vor langer Zeit, durch das beständige Vorkommen von *Magnesia* im *Staurolith* aufmerksam gemacht, die Vermuthung genährt, das Mineral enthalte nicht blofs *Eisenoxyd*, sondern auch *Eisenoxydul*, vielleicht dieses ausschliesslich, und einige vorläufige Versuche bestätigten diese Idee¹⁾. Es ist klar, dafs dadurch die Zusammensetzung der *Staurolithe* in einem ganz anderen Lichte erscheinen mufs, und wenigstens ihre empirische Zusammensetzung eine Sicherheit gewinnt, welche mit gröfserem Recht als bisher zu Schlüssen auf die Ursache der wechselnden Constitution leiten könnte.

In dieser Absicht habe ich, unterstützt durch mehrfache bereitwillige Mittheilung des Materials, namentlich Seitens der Hrn. G. Rose und Tamnau, zehn verschiedene *Staurolithe* der Analyse unterworfen, und bei allen das Resultat gewonnen, dafs sie theils sehr wenig, theils gar kein *Eisenoxyd* enthalten, so dafs die bis jetzt angenommenen Ausdrücke für die Zusammensetzung des Minerals keine Bedeutung mehr haben.

Ueber die analytische Methode dürfte wenig zu bemerken seyn. Die durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron erhaltene *Kieselsäure* wurde mit *Fluorwasserstoffsäure* auf ihre Reinheit geprüft; sie ergab immer geringe Mengen von Basen, die dem gröfseren Theile derselben hinzugefügt wurden. Die Auflösung wurde mit *Ammoniak* gefällt, der Niederschlag geglüht, gewogen, hierauf ein Theil mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, um die kleine Menge *Kieselsäure* zu bestimmen, ein anderer aber mit kohlensaurem Natron und Kalihydrat im Silbertiegel in glühenden Flufs gebracht, die Masse mit Wasser ausgezogen, der Rest in *Chlorwasserstoffsäure* aufgelöst und das Eisen durch koh-

1) S. mein Handbuch der Mineralchemie II, 570.

lensaures und essigsaures Natron gefällt, im Filtrat aber Mangan und Magnesia bestimmt. Das Eisenoxyd wurde immer nochmals aufgelöst und mit Ammoniak niederschlagen.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls geschah volumetrisch durch ~~Übermangans~~saures Kali, nachdem das Mineral bei Luftabschluss mit Borax geschmolzen, und die Masse in gleicher Art in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden.

Auf sorgfältiges Aussuchen des Materials wurde alle Mühe verwandt, das grobe Pulver auch immer mit Hülfe des Magnets auf beigemengtes Magneteisen geprüft.

I. Staurolith aus Massachusets.

Der Fundort ist nicht näher bezeichnet¹⁾. Ziemlich große schwarze und braunschwarze Krystalle, rhombische Prismen von $129^{\circ} 44'$, mit Abstumpfung der scharfen Kanten, und einer auf die stumpfen aufgesetzten Zuschärfung. Von Zwillingungsverwachsung habe ich nichts bemerkt. Die Begleiter sind weißer und schwarzer Glimmer und Albit. Der Magnet zog aus dem Pulver eine geringe Menge Magneteisen aus.

Krystallfragmente sind braun durchscheinend, und das Pulver ist gelbbraun.

Das spec. Gewicht ist = 3,772.

II. Staurolith vom St. Gotthardt.

Es ist dies die allbekannte Abänderung, welche in durchsichtigen braunen Krystallen, begleitet von Cyanit, in einem weißen Mineral eingewachsen vorkommt, welches oft als Talkschiefer oder verhärteter Talk bezeichnet wird,

1) Dana führt in Massachusets das Vorkommen des Stauroliths bei Fitchburg, Lancaster und Chesterfield an

aber ein zum Glimmer gehöriges Mineral ist. Schafhäütl, der es Paragonit nennt, hat es bereits untersucht, und darin über 8 Proc. Natron gefunden. Eine vorläufige Analyse, die ich veranlaßt habe, hat dieses Resultat im Ganzen bestätigt, und die Vermuthung hervorgerufen, es möchte vom Margarodit, vielleicht auch vom Damourit (obwohl dieser Kali enthalten soll) nicht verschieden seyn.

Bei dieser Gelegenheit kann man nicht umhin, zu bedauern, daß der Fundort dieses Staurolits und des unter VII aufgeführten, angeblich von Airolo, nicht besser anzugeben sind. Der Gebirgsstock, den man als St. Gotthardt bezeichnet, wird bei Angabe von Mineralfundorten an Stellen versetzt, bis wohin er nicht im entferntesten reicht. Nun soll Staurolith, begleitet von Cyanit, bei Cheronico im Kanton Uri, und am Monte Campione bei Faido im Kanton Tessin vorkommen¹⁾. Allein Cheronico liegt ebenfalls im Kanton Tessin, mehre Stunden südlich von Faido, in der Nähe von Giornico, und beide Orte sind sehr weit vom St. Gotthardt entfernt, welcher erst nördlich von Airolo ansteigt. Ferner sind auch die Alpe Piora und Prato als Fundorte angeführt, woselbst Turmalin und Granat die Begleiter des Stauroliths sind. Der letztgenannte Punkt liegt aber auch nicht im St. Gotthardtsgebiet, sondern im Kanton Tessin, südlich des imposanten Engpasses Dazio grande, mithin doch ziemlich fern von Airolo, obschon ich vermüthe, daß beide verwechselt sind. Bei diesem Mangel an zuverlässigen Angaben habe ich die bisherigen Bezeichnungen beibehalten müssen.

Dieser Staurolith, der wie der vorige ein gelbbraunes Pulver giebt, ist von Klaproth, Marignac, Rosales, Lohmeyer und Jacobson untersucht worden, welcher Letzterer das spec. Gew. = 3,744 fand.

Meine Resultate sind folgende:

1) G. Leonhard, Handwörterbuch der topogr. Min. S. 482.

A.

	I. Massachusets.	II. Gotthardt.	
Kieselsäure	28,86	29,60	
Thonerde	49,19	48,53	
Eisenoxyd	3,20	4,25	} Fe 17,03
Eisenoxydul	13,32	11,50	
Manganoxydul	1,28	0,96	
Magnesia	2,24	3,12	
Glühverlust	0 43	0,76	
	98,52	98,72.	

B.

III. Staurolith vom St. Gotthardt.

Obgleich im Ansehen, auch hinsichtlich des Vorkommens und des begleitenden Cyanits, dem vorigen ganz gleich, hat er doch eine andere Zusammensetzung. Der Cyanit war nicht blofs in der bekannten Weise mit ihm verwachsen, sondern die Staurolithkrystalle umschlossen kleinere sehr dünne Cyanite, so dafs ein sehr sorgfältiges Aussuchen nöthig war. Weder Turmalin noch Granat liefs sich aber wahrnehmen.

IV. Staurolith von Franconla, New-Hampshire.

Von dieser Abänderung standen mir einige grofse an beiden Enden verbrochene Prismen zu Gebote, in welchen kleine rothe Granatkrystalle eingewachsen waren. Sie sind an den Kanten braun durchscheinend, und gleichen denen von St. Gotthardt auch in der Farbe des Pulvers.

Das spec. Gew. ist = 3,764.

V. Staurolith von Goldenstein in Mähren.

Braune Kry'stalle in einem rothbraunen Glimmerschiefer mit weifsem oder rothem Quarz und begleitet von einzelnen kleinen röthlichen Granaten. Der Staurolith ist so durchscheinend wie der vom Gotthardt, aber äufserlich oft von Glimmer bedeckt. Sein Pulver ist gelbbraun.

Das spec. Gew. ist = 3,654 und 3,660 (nach zwei Bestimmungen).

VI. Staurolith von Litchfield in Connecticut.

Schwarze undeutliche Krystalle in Glimmerschiefer, von bräunlichgrauem Pulver.

Spec. Gew. = 3,622.

	III. Gothardt.	IV. Franconia.	V. Goldenstein.	VI. Litchfield.
Kieselsäure	35,05	35,36	35,15	36,62
Thonerde	44,18	48,67	44,02	42,92
Eisenoxyd	5,21	2,27	0,88	1,85
Eisenoxydul	11,48	13,05	12,16	12,80
Manganoxydul	Spur	Spur	1,41	0,70
Magnesia	2,86	2,19	3,06	2,93
Glühverlust	0,95	0,27	1,27	1,00
	<u>99,73</u>	<u>101,81</u>	<u>97,95</u>	<u>98,82.</u>

C.

VII. Staurolith von Airolo (?)

Es ist dies dieselbe Abänderung, welche Jacobson untersucht hat. Die schwarzen Krystalle liegen in einem grauen Glimmerschiefer, welcher mit kleinen braunen Granaten durchwachsen ist. Sie sind an den Kanten schwach durchscheinend mit gelbgrauer Farbe, und, obwohl der Magnet nichts auszieht, scheint die Masse des Minerals nicht ganz rein zu seyn.

Jacobson hat das specifische Gewicht = 3,66 — 3,73 gefunden.

Kieselsäure	43,26	} = F 14,53
Thonerde	40,45	
Eisenoxyd	2,40	
Eisenoxydul	10,92	
Magnesia	2,09	
Glühverlust	0,45	
	<u>99,57</u>	

D.

VIII. Staurolith von Lisbon, New-Hampshire.

Ziemlich grofse gelbbraune einfache Krystalle, welche aufser den gewöhnlichen Flächen auch eine auf die scharfen Prismenkanten aufgesetzte Zuschärfung zeigen, und in einem grauen Glimmerschiefer liegen, in welchem, gleichwie in ihnen selbst, kleine amethystfarbige Granaten eingewachsen sind. Sie geben ein hellbraungelbes Pulver.

Ihr specifisches Gewicht ist = 3,413.

IX. Staurolith aus der Bretagne.

Ein an den Kanten und Ecken abgerundeter Zwilling in schiefwinkliger Durchwachsung.

Jacobson fand das specifische Gewicht eines Stauroliths aus der Bretagne = 3,527 — 3,529.

X. Staurolith von Pitkäranta in Finland.

Grofse einfache Krystalle, von der Farbe der vorigen, in grauem Glimmerschiefer. Ihre Flächen sind in der Regel mit feinen Glimmerblättchen bedeckt, und daher schimmernd. Ihr Pulver ist gelbgrau.

Das specifische Gewicht ist = 3,265.

	VIII. Lisbon.	IX. Bretagne.	X. Pitkäranta.
Kieselsäure	49,10	50,75	51,32
Thonerde	37,70	34,86	34,30
Eisenoxyd	—	2,86	—
Eisenoxydul	10,69	10,45	11,01
Manganoxydul	Spur	Spur	0,42
Magnesia	1,64	1,80	2,32
Glühverlust	0,68	0,38	0,59
	99,81	101,10	99,96.

Diese zehn Staurolithe sind hier nach ihrem Gehalt an Kieselsäure zusammengestellt, welcher bei

I und II etwa 30 Proc.

III bis VI „ 35 „

VII „ 43 „

VIII „ X „ 50 „

beträgt.

Zunächst bestätigen meine Analysen die großen Differenzen im Säuregehalt bei ziemlich gleichbleibender Menge Eisen. Zugleich aber thun sie dar, daß selbst an derselben Stelle Staurolithkrystalle von verschiedener Zusammensetzung vorkommen. Denn wenn man auch glauben könnte, daß die Abänderungen II und III nicht von derselben Lokalität herrührten, so ist doch No. VII, der angeblich von Airolo stammende, von Jacobson mit ganz anderem Resultat untersucht worden, nämlich

	Jacobson.		R.
	a.	b.	
Kieselsäure	33,45	32,99	43,26
Thonerde	47,23	47,92	40,45
Eisenoxyd	16,51	16,65	14,53
Magnesia	1,99	1,66	2,09
Glühverlust			0,45

Die Gesammtmengen der Kieselsäure und Thonerde sind:

80,68 80,91 8371.

Dabei bezieht sich meine Angabe auf reine, durch Fluorwasserstoffsäure verflüchtigte Kieselsäure¹⁾.

In der Bretagne kommt der Staurolith allerdings anstehend und lose an mehreren Stellen der Departements Morbihan und Finisterre vor. Während Vauquelin 33 Proc. Kieselsäure und 44 Thonerde fand, also etwa die Zusammensetzung der Staurolithe III bis VI, erhielt Jacobson 40 Kieselsäure und 44 bis 45 Thonerde, aber schon Collet-Decotils, und besser noch Thomson fanden etwa 50 Kieselsäure und 36 Thonerde, also nahe dieselben Mengen wie ich.

1) Der schwarze Staurolith vom St. Gotthardt, welchen Klaproth untersuchte, und der ein spezifisches Gewicht = 3,51 hatte, liegt gleichsam zwischen jenen, da in ihm 37,5 Kieselsäure, und 41 Thonerde (wohl etwas zu wenig) gefunden wurden.

Bei der nachfolgenden Berechnung der Analysen ist der Sauerstoff der Kieselsäure = 52,46 Proc. ¹⁾, der Thonerde = 46,8 Proc. angenommen.

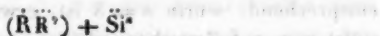
		Sauerstoff.			
		A.			
		I.	II.		
Si	...	15,14	15,53		
Al	...	23,02	22,71		
Fe	...	0,96	1,27		
Fe	...	2,96	2,55		
Mg (Mn)	...	1,19	1,47		
		B.			
		III.	IV.	V.	VI.
Si	...	18,39	18,55	18,44	19,21
Al	...	20,63	22,78	20,60	20,08
Fe	...	1,56	0,68	0,26	0,55
Fe	...	2,55	2,90	2,70	2,84
Mg (Mn)	...	1,14	0,88	1,54	1,37
		C.			
		VII.			
Si	...	22,69			
Al	...	18,93			
Fe	...	0,72			
Fe	...	2,43			
Mg (Mn)	...	0,84			
		D.			
		VIII.	IX.	X.	
Si	...	25,76	26,62	26,92	
Al	...	17,64	16,78	16,05	
Fe	...	—	0,86	—	
Fe	...	2,37	2,32	2,45	
Mg (Mn)	...	0,66	0,72	1,02	

Hiernach ist das Sauerstoffverhältniß:

1) Si = 14,5, H = 1.

	$\text{R}:\text{R}:\text{Si}$	$\text{R}:\text{R}:\text{Si}$
I.	0,5 : 3 : 1,9	1,84 : 1
II.	0,5 : 3 : 1,9	1,84 : 1
III.	0,5 : 3 : 2,49	1,4 : 1
IV.	0,48 : 3 : 2,37	1,5 : 1
V.	0,6 : 3 : 2,65	1,36 : 1
VI.	0,6 : 3 : 2,8	1,3 : 1
VII.	0,5 : 3 : 3,5	1 : 1
VIII.	0,5 : 3 : 4,4	0,8 : 1
IX.	0,5 : 3 : 4,5	0,8 : 1
X.	0,65 : 3 : 5,0	0,73 : 1

Es ergibt sich hieraus, daß die Staurolithe in einer ganz ähnlichen Beziehung zu einander stehen, wie die isomorphen Glieder der Feldspathgruppe. So wie bei diesen gleichsam die Verbindung $\text{R}\ddot{\text{R}}$ mit variablen Mengen Kieselsäure sich verbunden hat, ohne daß die Krystallform dadurch wesentlich geändert wäre, so ist für die einzelnen Glieder der Staurolithgruppe die Verbindung $\text{R}\ddot{\text{R}}'$ charakteristisch, und die allgemeinste Formel der Staurolithe wird demnach



seyn, ihre Isomorphie aber unabhängig von der Gröfse n seyn.

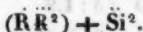
Welches ist der Werth von n für die einzelnen Staurolithe? Offenbar sind die Proportionen

$$0,5 : 3 : 2 = 1 : 6 : 4$$

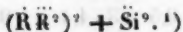
$$\text{und } 0,5 : 3 : 4,5 = 1 : 6 : 9$$

die Extreme der untersuchten Fälle, wenn auch vielleicht nicht der überhaupt vorhandenen. Die erstere findet sich in der Abtheilung A, der säureärmsten mit etwa 30 Proc. Kieselsäure, zu welcher der Staurolith von Massachusetts (I), offenbar auch, wie man aus der Kieselsäuremenge sieht,

die von Klaproth, Marignac, Rosales, Lohmeyer und Jacobson analysirten sogenannten Gotthardter Staurolithe gehören. Bei ihnen ist folglich $n = 2$, ihre Formel ist



Das andere Extrem, oder die säurereichsten Staurolithe repräsentirt die letzte Abtheilung *D*, mit etwa 50 Proc. Kieselensäure, wozu die Staurolithe von Lisbon (VIII), der Bretagne (IX) und Pitkäranta (X) gehören. Zu Folge der Proportion 1 : 6 : 9 ist hier $n = 4,5$, die Formel mithin



Alle übrigen von mir untersuchten Staurolithe fallen innerhalb dieser Gränzen, allein es ist sehr schwer zu sagen, welchen verschiedenen Werth n hier habe. Denn wir finden

$$\text{IV.} = 1 : 6 : 4,74$$

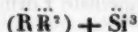
$$\text{III.} = 1 : 6 : 4,98$$

$$\text{V.} = 1 : 6 : 5,30$$

$$\text{VI.} = 1 : 6 : 5,60$$

$$\text{VII.} = 1 : 6 : 7,00$$

Man sollte die Proportion 1 : 6 : 6, der Formel



entsprechend, worin $n = 3$ ist, erwarten, allein statt ihrer stößt man auf Zwischenverhältnisse, von welchen

$$1 : 6 : 5 = (\ddot{R}\ddot{R}^2)^2 + \ddot{Si}^5 \quad n = 2,5$$

$$1 : 6 : 5\frac{1}{2} = (\ddot{R}\ddot{R}^2)^3 + \ddot{Si}^6 \quad n = 2,66$$

$$1 : 6 : 7 = (\ddot{R}\ddot{R}^2)^2 + \ddot{Si}^7 \quad n = 3,5$$

noch die einfachsten sind. Es würde ganz ohne Werth seyn, wollte man diese Glieder als intermediäre Vereinigungen von *A* und *D* betrachten; dieß wäre ebenso bedeutungslos als die Voraussetzung: es gebe nur zwei Feldspathe, Anorthit und Orthoklas (Albit) oder gar einen noch säurereicheren, und die übrigen seyen Vereinigungen der-

1) Dieß scheint auch die Zusammensetzung mancher Glimmer und Turmaline zu seyn.

selben. Damit ist nichts gewonnen, am wenigsten etwas bewiesen.

Sind die Verbindungen $(\text{R}\ddot{\text{R}}^?) + \ddot{\text{Si}}^*$ unter sich isomorph, so ist es leicht glaublich, daß sie sich neben und übereinander krystallisirt haben. Selbst die Analyse eines einzelnen Krystalls dürfte dann möglicherweise nicht zu einem einfachen Resultat führen, da jedes Mittel fehlt, seine homogene Beschaffenheit in allen Theilen zu erkennen. Dieselbe Erscheinung kehrt in allen isomorphen Mineralgruppen wieder, deren Isomorphie mit stöchiometrischer Verschiedenheit der Zusammensetzung verknüpft ist, mithin bei vielen der wichtigsten Silikate, den Feldspathen, Glimmern und Turmalinen. Wenn die Farbe nicht verriethe, daß die Turmalinkrystalle von Paris und Chesterfield aus zwei verschiedenen übereinander krystallisirten (einem grünen und einem rothen) bestehen, so würde es mir nicht möglich gewesen seyn, die verschiedene Zusammensetzung beider an ihnen festzustellen.

Es verdient Beachtung, daß in den Staurolithen das Eisenoxyd immer in sehr kleiner Menge, mehrfach gar nicht vorhanden ist. Zu einer genauen Bestimmung der relativen Menge beider Oxyde des Eisens sind die Methoden durchaus nicht geeignet, und die Resultate können selbst dann nicht auf große Schärfe Anspruch machen, wenn man, wie ich es immer gethan habe, die Eisenoxydulbestimmung wiederholt, und Mittel zieht.

Nun wissen wir an künstlichen Eisenoxydulsilikaten, z. B. den gelbbraunen Krystallen von $\text{Fe}^2\ddot{\text{Si}}$, der reinen Frischschlacke, wie leicht sich etwas Eisen höher oxydirt, Oxydoxydul bildet, und den Krystallen eine Farbe giebt. Es wäre möglich, daß dies auch bei natürlichen Silikaten sich so verhielte, daß die kleinen Mengen Eisenoxyd eine sekundäre Bildung wären, und die Staurolithe z. B. ursprünglich nur Eisenoxydul enthalten hätten.

Berechnet man die Analysen aus diesem Gesichtspunkt, so wird das Sauerstoffverhältniß



$$\text{I. } 0,63 : 3 : 1,97$$

$$\text{II. } 0,64 : 3 : 2,0$$

$$\text{III. } 0,7 : 3 : 2,73$$

$$\text{IV. } 0,55 : 3 : 2,44$$

$$\text{V. } 0,64 : 3 : 2,65$$

$$\text{VI. } 0,68 : 3 : 2,9$$

$$\text{VII. } 0,6 : 3 : 3,6$$

$$\text{VIII. } 0,5 : 3 : 5,0$$

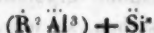
$$\text{IX. } 0,65 : 3 : 4,8$$

$$\text{X. } 0,65 : 3 : 5,0$$

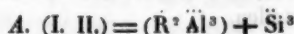
Dann ist offenbar die allen gemeinsame Verbindung



und die allgemeine Staurolithformel ändert sich in



um. Die extremen Glieder sind alsdann



mit der Proportion $\frac{2}{3} : 3 : 2 = 2 : 9 : 6$, und



mit der Proportion $\frac{2}{3} : 3 : 5 = 2 : 9 : 15$. Von den dazwischen liegenden dürften

$$\frac{2}{3} : 3 : 2\frac{2}{3} = 2 : 9 : 8 = (\ddot{R}^2 \ddot{Al}^3) + \ddot{Si}^4 \quad (\text{III. bis V.})$$

$$\frac{2}{3} : 3 : 3 = 2 : 9 : 9 = (\ddot{R}^2 \ddot{Al}^3)^2 + \ddot{Si}^9 \quad (\text{VI.})$$

$$\frac{2}{3} : 3 : 3\frac{2}{3} = 2 : 9 : 11 = (\ddot{R}^2 \ddot{Al}^3)^2 + \ddot{Si}^{11} \quad (\text{VII.})$$

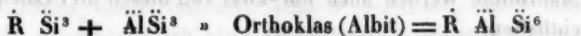
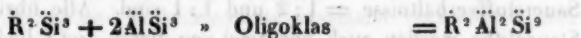
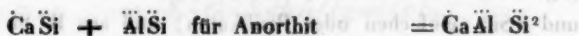
zu erkennen seyn, doch wird es aus den oben angeführten Gründen auch hier schwer seyn zu sagen, ob dieß selbstständige Verbindungen sind.

Welcher Ansicht man nun auch über die Grundmischung der Staurolithe, ob

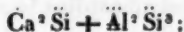


sey: man wird der Aufstellung sogenannter rationeller Formeln immer einen geringen Werth beilegen, so lange die bisher geübte ganz willkürliche Vertheilung der Kieselsäure

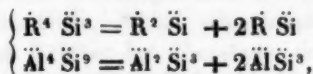
unter die Basen bei der Aufstellung solcher Formeln fort-dauert. Nach meiner Ansicht haben Feldspathformeln, wie



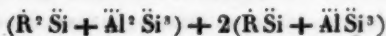
an und für sich keinen sonderlichen Werth, denn der einzigen Forderung, die Sesquioxyde nie auf eine höhere Sättigungsstufe zu erheben als die Monoxyde, läßt sich meistens durch mehr als eine Formel genügen. Die Isomorphie beider Arten von Basen und die ihrer analogen Verbindungen, welche ich nach meinen eignen Arbeiten für eine Thatsache halte, und die durch mehrfache Gründe unterstützte Ansicht, Thonerde, Eisenoxyd etc. seyen ebenfalls Monoxyde AlO , FeO etc., zwingen uns, in den beiden Gliedern der sogenannten Doppelsilikate *nur gleiche Sättigungsstufen* anzunehmen, was zwar die Formeln meist complicirter macht, aber jede Willkür in der Vertheilung der Säure unter die Basen aufhebt. Demgemäße betrachte ich den Anorthit als eine Verbindung von Singulosilikaten,



den Labrador als



d. h. als eine Verbindung von Singulo- und Bisilikaten,



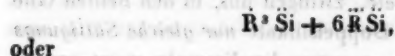
u. s. w.

In derselben Weise kann man beim Staurolith verfahren. Ist er allgemein $= (\ddot{\text{R}} \ddot{\text{R}}^2) + \ddot{\text{Si}}^3$, so wird die am meisten basische Verbindung, worin $n = 2$ ist, sich in die Glieder $\ddot{\text{R}}^2 \ddot{\text{Si}}$ und $\ddot{\text{R}}^2 \ddot{\text{Si}}^3$ (Singulo- oder Halbsilikate) und $\ddot{\text{R}}^4 \ddot{\text{Si}}$ und $\ddot{\text{R}}^4 \ddot{\text{Si}}^3$ (Viertelsilikate) mit den Sauerstoffver-

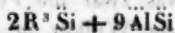
hältnissen 1 : 1 und 2 : 1 auflösen. Die säurereichste hingegen, in welcher $n = 4\frac{1}{2}$ ist, wird aus den Gliedern $\text{R}\ddot{\text{Si}}$ und $\text{R}\ddot{\text{Si}}^2$ (einfachen oder Bisilikaten) und aus $\text{R}^2\ddot{\text{Si}}$ und $\text{R}^3\ddot{\text{Si}}^2$ (Halb- oder Singulosilikaten) bestehen, worin die Sauerstoffverhältnisse = 1 : 2 und 1 : 1 sind. Alle übrigen Staurolithe werden auch nur zwei von diesen drei Gliedern enthalten.

Räumt man der Ansicht, die Staurolithe seyen $(\text{R}^2\ddot{\text{Al}}^3) + \ddot{\text{Si}}^n$ den Vorzug ein, so ist die Beschaffenheit der Sättigungsstufen genau dieselbe, nur die relativen Mengen der einzelnen Glieder stellen sich etwas anders dar.

Wenn es Staurolithe giebt, in welchen der Sauerstoff der Basen und der Säure = 3 : 2, wie im Cyanit, ist, die also entweder $(\text{R}\ddot{\text{R}}^2)^3 + \ddot{\text{Si}}^7$ oder $(\text{R}^2\ddot{\text{Al}}^3)^3 + \ddot{\text{Si}}^{11}$ sind, so würden dieselben als



oder



aufzufassen, und die Verwachsung mit dem Cyanit als eine Folge der ähnlichen Zusammensetzung zu denken seyn.

III. Zur Scheidung des Strontians vom Kalk; von F. G. Schaffgotsch.

Strontian und Kalk, wenn sie zusammen vorkommen, werden häufig durch indirecte Analyse bestimmt, indem man beide gemeinschaftlich als Carbonate fällt, diese wägt und durch Schmelzen mit tarirtem überschüssigem Boraxglas ihren Gesamtgehalt an Basen findet, um dann aus letzterem und dem Gewichte der gemischten Carbonate die Menge der einzelnen Basen zu berechnen¹⁾. Der große Uebelstand, daß jeder Fehler im Gesamtgewicht der Basen sich für den Kalk vervierfacht und für den Strontian sogar verfünffacht, wird einigermaßen durch die Genauigkeit, deren die beiden einzig nöthigen Wägungen fähig sind, sowie durch die beträchtliche Zeitersparniß aufgewogen; dahingegen sind die beiden Basen im borsauren Zustande der ferneren, jedenfalls wünschenswerthen, analytischen Behandlung zum Zwecke directer Scheidung entzogen.

Anders und besser, wenn man die Kohlensäure durch bloßes Erhitzen austreibt. Dies geschieht aber, wie ich gefunden habe, leicht und vollständig bei mäßiger Weisgluth, wie sie ein 20 CC. fassender geschlossener Platintiegel über einem gewöhnlichen 16strahligen Gas- und Luftgebläse annimmt. Die blendende, Nickel schmelzende Weisgluth, welche dasselbe Gebläse bei Umgebung des Tiegels mit einem oben von einem Stück Holzkohle bedeckten Mantel aus feuerfestem Thon hervorbringt, ist zum Kaustischbrennen des kohlensauren Strontians nicht erforderlich, auch wegen drohender Verunreinigung des Tiegels nicht wohl anwendbar. In jener mäßigen Weisgluthhitze zeigt der kohlensaure Strontian, abweichend vom kohlensauren Baryt, keine Spur von Schmelzung oder Einwirkung auf den Tiegel. Von besonderer Wichtigkeit ist es, denselben, sey er nun rein oder mit kohlensaurem Kalk gemengt, in möglichst

1) Fresenius' Anleitung z. quant. Analyse, 1858. S. 389.

wenig lockerem Zustande, heiß gefällt, anzuwenden und ihn vorsichtig in den Tiegel einzustampfen, damit sein Schwerpunkt dem Tiegelboden, als der heißesten Stelle, recht nahe komme; auch ist es sehr förderlich, den zusammengesinter-ten Strontiankuchen nach kurzem Glühen behutsam zu wenden und in dieser Lage, welche die stärkere Erhitzung der früheren Oberfläche herbeiführt bis zur Unveränderlichkeit des Gewichts weiter zu glühen.

Ich lasse nun die Darstellung einiger Versuche folgen, ausgeführt theils mit künstlichem Strontiancarbonat, theils mit Strontianit von verschiedenen Fundorten. Scharfes Austrocknen durch Erhitzen des feinen Pulvers ging stets der ersten Wägung voran. Jede Weißgluth dauerte fünf Minuten, die Erkaltungszeit betrug immer drei, die Wägungszeit immer zwei Minuten. Zur Berechnung dienten die Mischungsgewichte $51,8 = \text{SrO}$; $28 = \text{CaO}$; $22 = \text{CO}^2$; sie ergeben den theoretischen Glührückstand des kohlensauren Strontians zu 70,190 Proc., den des kohlensauren Kalkes zu 56,000 Proc. und es verhält sich, wenn der Glührückstand eines Gemenges beider Carbonate a Proc. beträgt, das Gewicht des ersteren zu dem des letzteren, wie sich verhält a weniger 56 zu 70,19 weniger a , woraus alles Andere, was man zu wissen wünscht, leicht hervorgeht.

A. Künstlicher kohlensaurer Strontian, mit besonderer Sorgfalt dargestellt, rein weißes Pulver.

Analyse 1.

2,0268 Grm. wiegen wiederholt weißgeglüht 1,4250 — 1,4220 — 1,4218 — 1,4215 — 1,4215 Grm., geben also 70,135 Proc. Rückstand, welcher rein weiß ist.

Analyse 2.

2,0583 Grm., nach schwachem Rothglühen weniger locker, lassen nach wiederholter Weißgluth 1,4445 — 1,4439 — 1,4439 Grm. oder 70,150 Proc.

Mittel beider Analysen: 70,143 Proc. statt 70,190 Proc. Rückstand.

B. Strontianit von Lüdinghausen in Westfalen; keilförmig stänglig, schneeweiss bis gelblichweiss. Neues Vorkommen, anstehend in kohlensaurem Kalk.

Analyse 3.

2,0578 Grm. liefern 1,4185 — 1,4174 — 1,4174 Grm. d. h. 68,879 Proc. rein weissen Glührückstand.

Analyse 4.

2,0704 Grm. hinterlassen — 1,4281 — 1,4281 Grm. oder 68,977 Proc.

Mittel beider Analysen: 68,928 Proc. Rückstand, folglich 91,11 kohlensaurer Strontian und 8,89 Proc. kohlensaurer Kalk oder auch 63,95 Proc. Strontian, 4,98 Proc. Kalk und 31,07 Proc. Kohlensäure.

C. Strontianit von Hövel bei Hamm¹⁾ in Westfalen; keilförmig stänglig, schneeweiss bis gelblichweiss, übrigens im Aussehn vom vorigen ganz verschieden, weil nicht, wie dieser, kurz- und zum Theil verworrenstrahlig, sondern lang- und geradstrahlig.

Analyse 5.

2,0485 Grm. lassen 1,4266 — 1,4233 — 1,4233 Grm. oder 69,480 Grm. rein weissen Rückstand.

Analyse 6.

2,0746 Grm. geben 1,4410 — 1,4408 — 1,4408 Grm. d. h. 69,450 Proc.

Mittel beider Analysen: 69,465 Proc. Rückstand, woraus sich berechnen 94,89 Proc. kohlensaurer Strontian und 5,11 Proc. kohlensaurer Kalk oder auch 66,61 Proc. Strontian, 2,86 Proc. Kalk und 30,53 Proc. Kohlensäure.

Die vier Analysen der westfälischen Strontianite sind nur mit Vorbehalt gültig, insofern ich keine besondere Prüfung auf fremde Beimischungen angestellt habe, doch pflegen dergleichen beim Strontianit nicht vorzukommen.

1) Diese Annalen Bd. I, S. 191.

D. Strontianit von Leadhills in Schottland: keilförmig stänglig, grünlichweiß, aufgewachsen auf schneeweißem Kalkspath, der sich des Farbenunterschiedes wegen leicht von ihm sondern liefs und weißgeglüht 56,4 Proc. braunen manganoxydhaltigen Rückstand gab, nämlich 0,4217 Grm. von 0,7472 Grm.

Analyse 7.

2,0534 Grm. lassen 1,4261 — 1,4261 Grm. oder 69,451 Proc. rein weißen Rückstand.

Analyse 8.

2,0500 Grm. geben 1,4231 — 1,4231 Grm. oder 69,420 Proc.

Mittel beider Analysen: 69,435 Proc. Rückstand, mithin 94,68 Proc. kohlensaurer Strontian und 5,32 Proc. kohlen-saurer Kalk oder auch 66,46 Proc. Strontian, 2,98 Proc. Kalk und 30,56 Proc. Kohlensäure. Unerwartet und bemerkenswerth ist, daß die Analysen 7 und 8 sich den Analysen 5 und 6 weit mehr nähern, als die Analysen 3 und 4. Die jetzt folgenden sind directe, angestellt zur Vergleichung mit den beiden letzten.

Analyse 9.

1,9936 Grm., in neutrales Nitrat verwandelt, geben mit wasserfreiem, aus gleichen Maafsen gemischtem Aether-Alkohol¹⁾ geschüttelt und ebendamit auf gewogenem Filter gewaschen, 2,7046 Grm. bei 110° C. getrockneten salpetersauren Strontian, entsprechend 1,8866 Grm. oder 94,63 Proc. kohlensaurem und 1,3242 Grm. oder 66,42 Proc. reinem Strontian, wenn $\text{NO}^5 = 54$.

Analyse 10.

2,0078 Grm., ebenso behandelt, liefern 2,7190 Grm. Strontianinitrat, welchem 1,8966 Grm. oder 94,46 Proc. Carbonat

1) *Traité complet de chimie analytique par H. Rose, 1861, Ann. quant.; I. fascic; p. 35.*

und 1,3312 Grm. oder 66,30 Proc. reiner Strontian entsprechen. Das Filtrat ergibt, mit dem dreifachen Maafs Wasser gemischt, nach Verjagung des Aether-Alkohols, Zusatz von klee-saurem Ammoniak u. s. w., 0,0640 Grm. oder 3,19 Proc. weifsgeglühten Kalk; ihm entsprechen 0,1143 Grm. oder 5,69 Proc. kohlensaurer Kalk. Die gesammte Kohlensäure macht 30,66 Proc. aus, die Summe von Strontian, Kalk und Kohlensäure 100,15 Proc. statt 100 Proc.

Analyse 10a.

Eine Controle oder, wenn man will, Wiederholung der vorigen Analyse. Der von dieser herstammende salpetersaure Strontian wird ohne Verlust in Wasser zu 500 CC. gelöst, ein Zehntel der Lösung mit überschüssiger Klee-säure eingedampft, der Rückstand geglüht und durch Abdampfen mit Salzsäure in säurefreies Chlorstrontium verwandelt. Der zugehörige weifsgeglühte Kalk wird gleichfalls ohne Verlust in säurefreies Chlorid umgeändert. Beide Salze werden sodann in gleichen Gefäfsen einzeln in gleichen Wassermengen gelöst. Nach Zusatz von gleichviel chromsaurem Kali¹⁾ zu jeder Flüssigkeit findet sich das zum Entstehen einer in beiden gleich starken röthlichen Färbung erforderliche Maafs gelösten salpetersauren Silberoxyds zu 25,65 CC. auf der Strontiumseite, d. i. zu 256,5 CC. für *alles* Strontium, und zu 22,85 CC. auf der Calciumseite, woraus unmittelbar folgt, dafs im Strontianit von Leadhills auf jedes Mischungsgewicht Calcium oder Kalkcarbonat beziehungsweise 11,2254 Mischungsgewichte Strontium oder Strontiancarbonat kommen, also 94,31 Gewichtstheile kohlensaurer Strontian auf 5,69 Gewichtstheile kohlensaurer Kalk oder auch 66,19 Gewichtstheile Strontian auf 3,19 Gewichtstheile Kalk und 30,62 Gewichtstheile Kohlensäure.

Analyse 10a stimmt gut mit Analyse 10 und Analyse 9 überein und die Abweichung aller drei von Analysen 7 u. 8 ist erträglich, wie die folgende Uebersicht zeigt.

1) F. Mohr's Lehrbuch der Titirmethode, 1855, 56. Abtheilung II. S. 14 ff.

Strontianit von Leadhills.

	An. 7 u. 8	An. 9	An. 10	An. 10a
Kohlensaurer Strontian	94,68	94,63	94,46	94,31
Kohlensaurer Kalk	5,32		5,69	5,69
	<u>100,00</u>		<u>100,15</u>	<u>100,00</u>
oder auch:				
Strontian	66,46	66,42	66,30	66,19
Kalk	2,98		3,19	3,19
Kohlensäure	30,56		30,66	30,62
	<u>100,00</u>		<u>100,15</u>	<u>100,00</u>

Dem aufmerksamen Leser wird es nicht entgehen, daß die Maafsanalyse 10a, obschon sie nur zur Bewährung der vorübergehenden Gewichtsanalyse 10 unternommen wurde und nur von diesem Gesichtspunkte aus zweckmässig erscheint, sich dennoch als völlig selbstständig betrachten läßt, d. h. als unabhängig nicht bloß von jener Gewichtsanalyse als solcher, sondern auch von der Existenz aller Waagen und Gewichtsstücke überhaupt, mit alleiniger Ausnahme derjenigen, welche irgend wann und irgend wo zur Ermittlung der Mischungsgewichte des Strontians, des Kalkes und der Kohlensäure nöthig waren. In der That können alle vier Wägungen der Analyse 10, nämlich die des Strontianites, des salpetersauren Strontians und seines Filters sowie die des Kalkes fortfallen, ohne daß dadurch das Endergebnis der Analyse 10a berührt wird. Die Silberlösung hielt ein unbekanntes Gewicht Silber und was die angewandten Maafsgefäße betrifft, so ist ihre absolute Aichung nach Wasserggrammen hier ganz ohne Belang und überhaupt ihre Herstellung durch Wägen zwar thatsächlich zuzugeben, aber grundsätzlich für den vorliegenden Fall unerheblich¹⁾.

Berlin, den 21. Juli 1861.

¹⁾ Diese Annalen Bd. CXII, S. 615.

IV. *Chemisch-analytische Beiträge;* *von Heinr. Rose.*

Ueber die quantitative Bestimmung des Selen.

(Schluss.)

Trennung des Selen vom Tellur.

Schon Oppenheim hat die Trennung des Selen vom Tellur durchs Schmelzen mit Cyankalium bewirkt¹⁾. Er schmelzte die Verbindung des Selen mit dem Tellur mit dem dreifachen Volum von Cyankalium im Porcellantiegel zusammen, behandelte die geschmolzene Masse mit Wasser, liefs aus der Lösung durch Luftzutritt oder auch durch einen Strom von Kohlensäuregas das Tellur sich abscheiden, und fällte aus der filtrirten Flüssigkeit das Selen mittelst Chlorwasserstoffsäure²⁾.

Wird die Trennung auf diese Weise ausgeführt, so ist ein Verlust hierbei nicht zu vermeiden, und zwar aus Gründen, die schon früher in diesen Annalen Bd. CXII S. 308, und auch in dieser Abhandlung erörtert worden sind. Daher weichen auch die von Oppenheim angeführten Resultate ziemlich bedeutend von der Wahrheit ab.

Man erhält indessen genaue Resultate, wenn man die zu untersuchenden Verbindungen, auch wenn in ihnen das Selen und das Tellur als Säuren vorhanden sind, mit

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 71, S. 279.

2) In neuester Zeit hat Oppenheim diese Methode in etwas modificirt, indem er die Verbindungen von Tellur mit Selen und auch mit Schwefel mit einer Lösung von Cyankalium im Wasserbade 8 bis 12 Stunden hindurch digerirte, das nicht gelöste Tellur abschied, und aus der filtrirten Lösung das Selen durch Chlorwasserstoffsäure fällte (Journ. für prakt. Chemie Bd. 81, S. 308). Hierdurch konnte er die richtige Menge des Selen, aber nicht die des Tellurs, erhalten, weil, wie ich bei der Bestimmung des Tellurs nachgewiesen habe, dasselbe beim Erhitzen in einer Cyankaliumlösung nicht unauflöslich ist (Pogg. Ann. Bd. 112, S. 314).

der zehnfachen Menge von Cyankalium in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt. Das Schmelzen kann, wie dies schon oben angeführt worden ist, im Porcellantiegel, besser aber in einem Kolben mit langem Halse geschehen. Es versteht sich, daß man nur in letzterem Falle genaue Resultate erhält, und daß, wenn das Schmelzen im Porcellantiegel auch im Wasserstoffgasstrome geschieht, die Resultate aus Gründen, die früher ausführlich erörtert worden sind, minder genau ausfallen müssen.

Nachdem das Ganze im Strome von Wasserstoffgas vollständig erkaltet ist, löst man die geschmolzene Masse in vielem Wasser, wodurch sich schon Tellur ausscheidet, und leitet durch die Flüssigkeit einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft. Nach 12 Stunden wird das abgeschiedene Tellur abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird so behandelt, wie es früher gezeigt worden ist. Man erwärmt sie, um das in ihr enthaltene Selenkalium in Selenocyankalium zu verwandeln, läßt erkalten, und fällt mittelst Chlorsäure das Selen.

Das Mengen der zu untersuchenden Verbindungen mit dem grob gepulverten Cyankalium geschieht im Kolben durch Schütteln; das Gemenge bedeckt man noch mit etwas Cyankalium. Auch wenn das Schmelzen im Porcellantiegel geschieht, so muß man ebenfalls das Ganze im Tiegel selbst mengen, und das Gemenge mit einer Schicht von Cyankalium bedecken.

Es wurden 0,556 Grm. tellurichte Säure (die 0,445 Grm. Tellur enthalten) und 0,432 Grm. selenichte Säure (in denen 0,308 Grm. Selen enthalten sind) mit kohlsaurem Natron übersättigt, und sodann im Porcellantiegel im Wasserstoffstrome mit der zehnfachen Menge von Cyankalium geschmolzen. Hr. Finkener erhielt nur 0,430 Grm. Tellur, also nur 96,67 Proc., und 0,303 Grm. Selen oder 98,38 Proc. von den Mengen, die in den angewandten Säuren enthalten waren. Als indessen die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit mit schweflichter Säure behandelt wurde, konnten noch 0,018 Grm. selenhaltiges Tellur abgeschieden wer-

den; es wurde also fast die ganze Menge des Tellurs und des Selen wieder erhalten. Es geht aber auch aus diesem Versuch hervor, daß das Tellur empfindlicher als das Selen gegen sehr kleine Mengen von atmosphärischer Luft ist, und daher beim Schmelzen im Porcellantiegel mit Cyankalium etwas leichter oxydirt wird als das Selen.

Wird das Schmelzen mit Cyankalium in einem Wasserstoffstrome in einem Kolben mit langem Halse angestellt, so sind die Resultate genauer. Hr. Finkener erhielt, als er 0,537 Grm. tellurichte Säure (0,4296 Grm. Tellur entsprechend) mit 0,8209 Grm. selenichter Säure (0,5848 Grm. Selen enthaltend) beide mit kohlensaurem Natron übersättigt, auf diese Weise schmelzte, 0,4265 Grm. Tellur oder 99,28 Proc. und 0,5835 Grm. Selen oder 99,78 Proc.

Die Gegenwart von schwefelsauren Salzen ist hierbei von keinem Nachtheil, wenn dieselben auch durchs Schmelzen mit Cyankalium zum Theil in Rhodankalium verwandelt werden. Herr Finkener schmelzte 0,507 Grm. tellurichte Säure (0,4056 Grm. Tellur entsprechend), mit 0,6538 Grm. an Natron gebundener selenichter Säure (in welcher 0,4653 Grm. Selen enthalten sind) und ungefähr 1 Grm. schwefelsaures Kali mit Cyankalium zusammen. Er erhielt 0,3995 Grm. Tellur (98,5 Proc.) und 0,462 Grm. Selen (99,29 Proc.). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch schweflichte Säure noch eine geringe Menge einer Mischung von Tellur und Selen gefällt, die durch Schmelzen mit Cyankalium in 0,008 Grm. Tellur und in 0,009 Grm. Selen zerlegt wurde. Im Ganzen wurden also 100,47 Proc. Tellur und 101,22 Proc. Selen erhalten. Wenn das Selen durchs Erhitzen gefällt wird, und sich zusammenballt, so kann es etwas von den Salzen der Lösung einschließen. Daraus erklärt sich der Ueberschuß.

Durchs Schmelzen mit Cyankalium werden nicht nur Selen und Tellur am zweckmäsigsten quantitativ geschieden, sondern es giebt auch keine zweckmäßigere Methode als diese, um den einen Körper vom andern vollkommen

zu reinigen, und um die kleinsten Mengen des einen in sehr großen Mengen des andern mit Sicherheit zu finden.

Trennung des Selen vom Schwefel.

Die Trennung geschieht am zweckmässigsten mittelst des Cyankaliums, und zwar nach zwei Methoden. Nach der einen kann man nur die Verbindungen des Selen mit dem Schwefel, nicht die oxydirten Verbindungen beider Körper zerlegen; nach der andern können sowohl die oxydirten als auch die nicht oxydirten Verbindungen geschieden werden.

Nach der ersten Methode wird die Verbindung von Schwefel und von Selen so fein wie möglich gepulvert, und mit einem großen Ueberschuss einer Lösung von Cyankalium längere Zeit nur so stark erhitzt, dass der ausgeschiedene Schwefel sich nicht zusammenballen kann, und darauf damit gekocht. Das Selen löst sich im gepulverten Zustande leicht durchs Erhitzen in einer Lösung von Cyankalium auf; der Schwefel hingegen sehr langsam, und es ist oft nicht gut möglich, so lange mit dem Erhitzen fortzufahren, bis er sich völlig gelöst hat. Wenn daher der Schwefel von gelber Farbe sich abgeschieden hat, so wird er abgewaschen und seinem Gewichte nach bestimmt. Die Flüssigkeit enthält Selencyankalium und Rhodankalium. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dadurch alles Selen. Dasselbe fällt oft, namentlich aus sehr verdünnten Lösungen langsam, und bisweilen erst vollständig nach mehreren Tagen. Die Lösung sieht oft bläulich aus; in diesem Falle setzt sich noch nach langem Stehen etwas Selen aus derselben ab. Das Selen wird nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet und seinem Gewichte nach bestimmt. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit wird nach Uebersättigung derselben mit Kalihydrat Chlorgas geleitet, während sie erwärmt wird, um die Rhodanwasserstoffsäure zu Schwefelsäure zu oxydiren, welche darauf als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Als Hr. Oesten auf diese Weise 0,656 Grm. Selen

mit Schwefel mengte, erhielt er 0,651 Grm. oder 99,24 Proc. wieder. Es hätte indessen noch mehr und die ganze Menge des Selen gewonnen werden können, wenn man die Flüssigkeit, die immer noch etwas bläulich war, noch länger hätte stehen lassen. — Die Menge des Schwefels wurde bei diesem Versuche nicht bestimmt.

Nach der zweiten Methode schmelzt man die Substanz mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse in einem Strome von Wasserstoffgas auf die oft beschriebene Weise. Nach dem Erkalten löst man die geschmolzene Masse in Wasser auf, worin sie vollständig auflöslich ist, und bringt die Lösung bis zum Kochen um alles darin enthaltene Selenkalium in Selencyankalium zu verwandeln, wobei auch das etwa vorhandene Schwefelkalium in Rhodankalium übergeführt wird. Darauf übersättigt man die Lösung nach dem vollständigen Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure und läßt das Ganze längere Zeit (mehrere Tage) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Selen sich vollständig abgeschieden hat, filtrirt dasselbe, und oxydirt in der abfiltrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Kalihydrat das Rhodan zu Schwefelsäure, welche sodann als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Da die Abscheidung des Selen aus der Lösung des Selencyankaliums durch Chlorwasserstoffsäure eine etwas lange Zeit erfordert, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird, so kann man dieselbe außerordentlich durch Erhitzung der Lösung beschleunigen. Diefes darf indessen nicht in offenen Gefäßen geschehen, da dann etwas von der in der Lösung enthaltenen Rhodanwasserstoffsäure entweichen würde, wodurch die nachherige Schwefelbestimmung ungenau wird. Man bringt daher die Flüssigkeit in einen Kolben, und verbindet diesen mit einem Kugelapparat, welcher eine verdünnte Lösung von Kalihydrat enthält. Man übersättigt darauf die Lösung des Selencyan — und des Rhodankaliums mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt sie

allmählich bis zum gelinden Kochen, und hört damit auf, wenn eine Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist. Das Selen scheidet sich dadurch sogleich aus. Nach dem Erkalten wird es filtrirt, und in der filtrirten Flüssigkeit sowohl, als auch in der Flüssigkeit des Kugelapparates wird das Rhodan durch Chlorgas zu Schwefelsäure oxydirt, welche als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird.

Auf diese Weise können sowohl die Verbindungen untersucht werden, welche Selen und Schwefel als auch die, welche die Säuren derselben enthalten. Die schwefelsauren Alkalien werden durchs Schmelzen mit Cyankalium zum Theil zersetzt und um so mehr, je stärker die Hitze beim Schmelzen ist, und je länger dasselbe dauert. Ein sehr beträchtlicher Theil des schwefelsauren Alkalis bleibt gewöhnlich unzersetzt. Sollte in der geschmolzenen Masse noch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthalten seyn, so wird dasselbe nach der Behandlung mit Wasser durch den noch vorhandenen Ueberschuss des Cyankaliums bei dem Erhitzen bis zum Kochen in Rhodankalium verwandelt, indem das alkalische Metall sich durch den Sauerstoff der Luft in Alkali verwandelt.

Die erörterte Methode der Trennung des Selens vom Schwefel giebt hinsichtlich des Selens genaue Resultate; bei der Bestimmung des Schwefels, wenn derselbe in schwefelsaure Baryterde verwandelt wird, stößt man auf Schwierigkeiten. Es ist bekannt, daß die schwefelsaure Baryterde sich oft mit kleinen Antheilen anderer Salze verbindet, und wenn sie diese Eigenschaft auch nicht in einem so hohen Grade wie die selensaure Baryterde zeigt, so kann sie doch in gewissen Fällen so viel Fremdartiges aufnehmen, daß die Bestimmung des Schwefels und der Schwefelsäure um viele Procente zu hoch ausfällt. Es ist dieß besonders der Fall, wenn die Flüssigkeit, aus welcher man die Schwefelsäure fällt, bedeutende Mengen von alkalischen Salzen enthält.

Hr. Finkener oxydirt 0,916 Grm. Selen durch Salpetersäure, sättigte die Lösung durch Kalihydrat, mengte

sie mit 1,8625 Grm. schwefelsaurem Kali, dampfte im Kolben bis zur Trockniss ab, und schmelzte mit Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse in einem Strome von Wasserstoffgas. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse auf die oben erwähnte Weise erhielt er 0,929 Grm. Selen. Es ist schon oben bemerkt worden, dass wenn das Selen durchs Erhitzen gefällt wird und sich zusammenballt, es etwas von Salzen der Lösung einschliessen kann. Das Selen wurde daher nochmals in Salpetersäure gelöst, und nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wiederum durch schweflichte Säure gefällt. Es wurden nun 0,912 Grm. Selen, oder 99,57 Proc. des angewandten Selens erhalten.

Aus der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Zusetzen von Kalihydrat, Behandeln mit Chlorgas und Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum die schwefelsaure Baryterde gefällt. Es wurde sehr viel Sorgfalt auf das vollständige Auswaschen derselben verwandt, aber dennoch ein bedeutender Ueberschuss erhalten. Hr. Finkener erhielt 2,720 Grm. davon und noch 0,068 Grm. aus der Flüssigkeit der Vorlage, während die Menge des angewandten schwefelsauren Kalis nur 2,4906 Grm. schwefelsaurer Baryterde entspricht. Es ist also ein Ueberschuss von 11,94 Proc. erhalten worden.

Um zu erfahren, was für Salze mit der schwefelsauren Baryterde bei dieser Untersuchung gefällt wurden, behandelte Hr. Finkener 0,8625 Grm. schwefelsaures Kali mit der achtfachen Menge von Cyankalium im Kolben mit langem Halse in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Das angewandte Cyankalium war von besonderer Reinheit, und durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Kalihydratlösung bereitet worden. Alle angewandten Materialien waren frei von einem Gehalt an Schwefel befunden worden. Nachdem die geschmolzene Masse auf die beschriebene Weise mit Kalihydrat und Chlorgas in der Siedhitze behandelt worden war, wurden 1,2180 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Dieselbe war zuerst mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und darauf so lange mit heissem

Wasser ausgewaschen worden, bis im Waschwasser keine Chlorwasserstoffsäure und keine Baryterde mehr zu entdecken war, worauf sie nach dem Trocknen bis zur Rothglühhitze erhitzt wurde. Das angewandte schwefelsaure Kali entspricht nur 1,1532 Grm. schwefelsaurer Baryterde; es sind also 105,62 Proc. erhalten worden. Die schwefelsaure Baryterde wurde mit Wasser ausgewaschen, das geringe Mengen von Chlorbaryum und Chlorkalium auszog. Nach dem Glühen wog sie 1,2050 Grm. (104,49 Proc.). Sie wurde darauf der Weisglühhitze ausgesetzt, wodurch sich das Gewicht um etwas verminderte; sie wog nun 1,210 Grm. (104,14 Proc.). Die schwefelsaure Baryterde wurde darauf mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und sodann mit kochendem Wasser ausgewaschen, wodurch wiederum Chlorbaryum gelöst wurde; sie wog nun 1,1890 Grm. (103,10 Proc.).

Nun wurde diese Menge der schwefelsauren Baryterde mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und aus der von der kohlensauren Baryterde abfiltrirten und stark verdünnten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurden 1,1910 Grm. schwefelsaure Baryterde (103,27 Proc.) erhalten. Diese mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wogen nach sorgfältigem Auswaschen 1,1720 Grm. (101,63 Proc.). Die abfiltrirte Flüssigkeit blieb bei einem Zusatz von Schwefelsäure klar; abgedampft hinterließ sie einen Rückstand von 0,0172 Grm. schwefelsaurem Kali, die 0,0147 Grm. Chlorkalium entsprechen, welche in der schwefelsauren Baryterde enthalten waren.

Die Untersuchung wurde nicht weiter fortgesetzt. Sie zeigt aber, mit welcher Schwierigkeit oft die schwefelsaure Baryterde von anderen Salzen zu befreien ist. Man hat vorzüglich nur die Verunreinigung derselben mit salpetersaurer Baryterde berücksichtigt; wir sehen aber, daß auch alkalische Salze mit einer nicht unbedeutenden Verwandtschaft in der schwefelsauren Baryterde zurückgehalten wer-

den. Gewiss nur durch Fällung der Baryterde, vermittelt eines Ueberschusses von Schwefelsäure kann man die schwefelsaure Baryterde vollkommen rein erhalten, und daher mit bei weitem gröfserer Genauigkeit die Baryterde durch Schwefelsäure, als die Schwefelsäure durch Baryterde bestimmen.

Man kann auf eine ähnliche Weise wie das Tellur auch das Selen vom Schwefel durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas trennen. Man verfährt dabei ganz so, wie es früher erörtert worden ist ¹⁾. Der Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium darf auch bei dieser Trennung nicht weggelassen werden. Man erhält etwas bessere Resultate als beim Tellur. Das Selen ist beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht so empfindlich gegen einen kleinen Zutritt der atmosphärischen Luft oder das selenichtsaurer Alkali wird leichter und vollständiger durch das Wasserstoffgas reducirt, als das tellurichtsaurer Alkali.

Die geschmolzene Masse von röthlich brauner Farbe wird mit Wasser behandelt. Sie löst sich in demselben zu einer hellrothbraunen Flüssigkeit auf, welche indessen durchs Durchleiten von atmosphärischer Luft immer dunkler wird. Es löst sich zuerst einfach Selenkalium auf, welches durch theilweise Oxydation des Kaliums durch die atmosphärische Luft erst in höchstes Selenkalium übergeht, und endlich das Selen fallen läfst, wenn alles Kalium oxydirt worden ist. Wenn man mehrere Stunden atmosphärische Luft hindurchgeleitet hat, ist alles Selen gefällt. Es setzt sich gut ab, und läfst sich gut filtriren. Es ist anzurathen, nicht früher als 12 bis 18 Stunden nach Auflösung der geschmolzenen Masse das Filtriren anzufangen.

Durch die abfiltrirte Lösung leitet man Chlorgas, während man sie erwärmt. Der Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydirt, und als schwefelsaure Baryterde bestimmt. Wenn aber das Selen vorher nicht vollständig ausgeschieden worden oder der Reduction entgangen war, so wird

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 314.

dasselbe durch das Chlorgas zu Selenensäure oxydirt, die als selenisaure Baryterde mit der schwefelsauren Baryterde abgetrennt wird.

Hr. Finkener erhielt auf diese Weise, als er 0,5699 Grm. selenichte Säure (an Natron gebunden) mit 1,175 Grm. schwefelsaurem Kali in einem Porcellantiegel in einem Wasserstoffstrome zusammenschmelzte, 0,4295 Grm. Selen, die aber noch 0,015 Grm. Porcellanscherben enthielten, welche nach der Lösung des Selen in Salpetersäure ungelöst zurückblieben, also nur 0,3845 Grm. Selen. In der angewandten selenichten Säure sind 0,405 Grm. Selen enthalten; es wurden also nur 94,94 Proc. von dem Selen erhalten, das in der angewandten selenichten Säure enthalten war.

Als darauf in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit der Schwefel durch Chlorgas oxydirt, und die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wurde, wurden 1,674 Grm. davon erhalten. Die angewandte Menge von schwefelsaurem Kali enthält 0,216 Grm. Schwefel; die erhaltene schwefelsaure Baryterde aber 0,230 Grm. Es sind also 6,56 Proc. von letzterem zu viel erhalten worden. Beim Glühen der schwefelsauren Baryterde zeigte sich ein schwacher Rauch, und die innere Seite des Tiegeldeckels war schwarz angelaufen. Es hatte sich mit der schwefelsauren Baryterde etwas selenisaure Baryterde gefällt. Es wird weiter unten angegeben werden, wie beide von einander getrennt werden können.

Die gewöhnliche Trennung des Schwefels vom Selen ist die, daß man die Verbindung mit Königswasser oder mit chloresaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt, darin aufzulösen sucht, oder so lange digerirt, bis der Schwefel von rein gelber Farbe ausgeschieden ist. Man fällt darauf die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz, und nach Abscheidung der überschüssigen Baryterde wird die selenichte Säure durch schweflichte Säure zu Selen reducirt.

Es ist schwer, nach dieser Methode die schwefelsaure

Baryterde frei von einer Einmischung von selenichtsaurer Baryterde zu erhalten.

Man hat auch vorgeschlagen die Trennung des Selen vom Schwefel auf die Weise zu bewirken, daß man die Verbindung mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali schmelzt, die geschmolzene Masse, die schwefelsaures und selensaures Alkali enthält, in Wasser löst, die Lösung mit Salpetersäure übersättigt, und durch ein Baryterdesalz ein Gemenge von schwefelsaurer und selensaurer Baryterde fällt. Dasselbe wird nach Berzelius Vorschlag in einer Kugelhöhre in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Die selensaure Baryterde reducirt sich dadurch zu Selenbaryum mit solcher Heftigkeit, daß eine Feuererscheinung dabei bemerkt wird; die schwefelsaure Baryterde bleibt unverändert. Auch das äußere Ansehen der Masse ändert sich dabei nicht. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört man mit dem Erhitzen auf. Man behandelt darauf die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst das Selenbaryum unter Entwicklung von Selenwasserstoffgas auf, während die schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwasserstoffsäure enthaltene Luft, welche Selenwasserstoffgas zersetzt, blasroth, von welcher Farbe die schwefelsaure Baryterde jedoch leicht durch Digestion mit Königswasser, oder einfacher durchs Glühen befreit werden kann.

Daß diese Methode keine genaue Resultate geben kann, geht aus dem hervor, was früher über die Fällung der selensauren Baryterde mitgetheilt worden ist. Auch findet man das Selen nach dieser Methode nur aus dem Verlust.

Es ergiebt sich aus den angeführten Versuchen, daß die zweckmäßigste Trennung des Selen vom Schwefel die vermittelst einer Lösung von Cyankalium ist. Oxydirte Verbindungen werden am besten durchs Schmelzen mit Cyankalium im Wasserstoffgasstrome zerlegt.

Durch Cyaukalium können nicht nur Selen und Schwe-

fel am zweckmäßigsten von einander quantitativ geschieden werden, sondern es kann auch das Selen auf keine Weise besser von kleinen Mengen von Schwefel gereinigt werden, als durch Cyankalium. Auch wenn man schnell untersuchen will, ob ein Schwefel selenhaltig ist, ist es am zweckmäßigsten, denselben im fein gepulverten Zustande mit einer Lösung von Cyankalium zu kochen. In der abfiltrirten Flüssigkeit findet man nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Selen durch eine röthliche Trübung.

Trennung des Selens vom Schwefel und vom Tellur.

Die beste Methode der Trennung ist folgende: Man schmelzt die Verbindung mit der acht- bis zehnfachen Menge von Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse im Wasserstoffgasstrom. Aus der Lösung der geschmolzenen Masse wird das Tellur durch atmosphärische Luft abgeschieden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher durchs Kochen alles Selenkalium in Selencyankalium verwandelt worden ist, wird nach dem Erkalten durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure das Selen gefällt. Man läßt das Ganze entweder mehrere Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder bringt, wenn man die völlige Abscheidung des Selens beschleunigen will, das Ganze in einen Kolben, den man wie oben angeführt worden mit einem Kugelapparat verbindet, in welchem eine Kalihydratlösung enthalten ist, und kocht. In der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man nach Uebersättigung mit Kalihydrat den Schwefel durch Chlorgas zu Schwefelsäure, welche man als schwefelsaure Baryterde bestimmt.

Die oxydirten Verbindungen dieser Stoffe werden auf dieselbe Weise behandelt.

Man kann die Trennung des Tellurs, des Selens und des Schwefels auch auf die Weise bewirken, daß man die Verbindung mit kohlensaurem Alkali in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, aus der mit Wasser behandelten Masse das Tellur und das Selen durch atmosphäri-

sche Luft fällt und sodann nach Oxydation mittelst Chlorgas die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde niederschlägt. Selen und Tellur müssen dann mittelst Schmelzens mit Cyankalium von einander geschieden werden. Es ist indessen schon oben bei der Trennung des Tellurs vom Schwefel¹⁾, so wie auch bei der Trennung des Selen vom Schwefel bemerkt, daß man auf diese Weise nicht genaue Resultate erhält. Als Hr. Finkener 0,7125 Grm. tellurichte Säure, (die 0,570 Grm. Tellur enthalten) 0,7335 Grm. selenichte Säure an Natron gebunden (0,522 Grm. Selen entsprechend) mit schwefelsaurem Kali und mit kohlsaurem Kali zusammenschmelzte, erhielt er aus der mit Wasser behandelten Masse 0,913 Grm. einer Mischung aus Tellur und Selen, (also nur 86,36 Proc. von der angewandten Menge) welche durchs Schmelzen mit Cyankalium in 0,468 Grm. Tellur und 0,480 Grm. Selen zerlegt wurden. Die Schwefelsäure des angewandten schwefelsauren Kali's wurde nicht bestimmt. Als zu der Flüssigkeit, welche von der Mischung des Selen und des Tellurs abfiltrirt wurde, Chlorwasserstoffsäure und schweflichte Säure hinzugefügt wurde, entstand nach dem Erwärmen noch ein fast schwarzer Niederschlag von selenhaltigem Tellur.

Trennung des Selen von den Metallen.

Es gelingt nicht, wenigstens nicht vollständig, diejenigen Metalle oder Oxyde, deren Schwefelmetalle in alkalischen Schwefelmetallen unlöslich sind, in ihren Lösungen durch Schwefelammonium von der selenichten Säure zu trennen, nachdem man dieselben mit Ammoniak gesättigt hat, worauf auch Wohlwill aufmerksam gemacht hat²⁾; obgleich das reine Schwefelselen in einem Ueberschuß von Schwefelammonium leicht löslich ist. Fügt man Schwefelammonium zu einer Lösung von selenichter Säure, so fällt zuerst rothes Selen, und das Schwefelammonium wird höher geschwefelt; setzt man aber darauf mehr Schwefelammonium

1) Pogg. Ann. Bd. 112, S.

2) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 114, S. 174.

hinzu, so erhält man eine vollständige Lösung, in welcher weder durchs Kochen, noch durch Verdünnung mit Wasser ein Niederschlag entsteht. Nur wenn man zu der selenichten Säure nicht genug Schwefelammonium hinzugefügt hat, wird durchs Kochen der Lösung schwarzes Selen gefällt, das aber beim Erhitzen durch mehr Schwefelammonium gelöst wird.

Auch wenn man die festen Verbindungen des Selen mit Metallen oder selenichtsäure Metalloxyde mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Schwefel schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, wird gewöhnlich nicht alles Selen in der Lösung des alkalischen Schwefelmetalls gelöst, sondern es bleibt etwas bei den unlöslichen Schwefelmetallen. Es ist nicht untersucht worden, ob durch mehrmals wiederholte Schmelzungen mit Schwefel und kohlensaurem Alkali nicht endlich alles Selen abgeschieden werden kann.

Es wurden besonders die Verbindungen des Selen mit Blei und mit Silber auf diese Weise untersucht. Wurde Selenblei längere Zeit mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, und das Schwefelblei, welches aus der mit Wasser behandelten Masse abgeschieden worden war, mit rauchender Salpetersäure behandelt, aus der Lösung darauf Bleioxyd durch Schwefelsäure abgeschieden, so konnte in der abgeschiedenen Flüssigkeit durch schweflichte Säure Selen, jedoch nur in geringer Menge abgeschieden werden.

Wurde das Schwefelblei erst mit Salpetersäure oxydirt, und die mit Ammoniak neutralisirte Masse mit Schwefelammonium behandelt, so enthielt das abgeschiedene Schwefelblei noch ziemlich bedeutende Mengen von Selen.

Wurde Schwefelsilber mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen, so enthielt das Schwefelsilber, das aus der mit Wasser behandelten Masse abgeschieden wurde, noch Selen aber in sehr geringer Menge.

Man ersieht hieraus, daß die Metalle eine Neigung haben, sich zugleich mit Schwefel und mit Selen zu verbin-

den, und dafs zwischen Schwefelmetallen und Selenmetallen eine nicht geringe Verwandtschaft besteht.

Nur wenn Metalloxyde an Selensäure gebunden sind, so könnten sie wohl durch Schwefelammonium von der Selensäure getrennt werden, da diese durch Schwefelammonium nicht verändert wird; jedoch hierüber sind noch keine Untersuchungen angestellt worden.

Die Verbindungen des Selen mit Metallen können in den meisten Fällen am zweckmäfsigsten durch Erhitzen in Chlorgas untersucht werden. Es wird dann das flüchtige Chlorselen von den nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Das Chlorselen verflüchtigt sich, je nach dem Zuströmen des Chlorgases als Selenchlorür, das eine pomeranzengelbe ölige Flüssigkeit bildet, oder als Selenchlorid. — Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas bei weitem leichter zersetzt, als die einfachen Schwefelmetalle, Arsenik — und Antimonmetalle, so dafs diese Zersetzungsweise sehr empfohlen werden kann.

Aus sauren Lösungen von selenichtsaurigen Metalloxyden, welche durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann die selenichte Säure von denselben durch dieses Reagens getrennt und als Schwefelselen gefällt werden. Von andern Metalloxyden kann aus den Lösungen in Chlorwasserstoffsäure das Selen durch schweflichte Säure getrennt werden.

Die Verbindungen des Selen mit Metallen verhalten sich in mancher Hinsicht verschieden von denen des Schwefels und des Tellurs mit denselben, aber fast immer zeigen die Selenverbindungen die mittleren Eigenschaften der andern beiden Verbindungen, gerade so wie dies bei den Bromverbindungen wenn diese mit Chlor-, und Iodverbindungen verglichen werden, der Fall ist. Ich will hier nur als Beispiel das verschiedene Verhalten der Verbindungen des Silbers mit Tellur, mit Selen und mit Schwefel gegen Wasserstoffgas erwähnen. Das Tellursilber wird durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze gar nicht angegriffen, und seinem Gewichte nach verändert. — Das Selen-

silber wird bei Rothglühhitze nur theilweise zersetzt; es entweicht dabei Selen aber auch Selenwasserstoffgas, und nach einem Glühen von drei Stunden war in dem rückständigen Silber noch viel Selen enthalten. Ebenso verhielt sich selenichtsaurer Silberoxyd. Als dasselbe drei Stunden hindurch bei Rothglühhitze mit Wasserstoffgas behandelt worden war, hinterließen 1,365 Grm. desselben, die 0,859 Grm. metallisches Silber enthalten, einen Rückstand von 1,088 Grm., der also noch 0,229 Grm. Selen enthielt. — Das Schwefelsilber hingegen wird sehr leicht bei Rothglühhitze durch Wasserstoffgas zu metallischem Silber reducirt; eben so auch das schwefelsaure Silberoxyd. 1,218 Grm. desselben, die 0,843 Grm. metallisches Silber enthalten, hinterließen nach kurzer Behandlung 0,842 Grm. Silber.

Es wäre widersinnig, diesen Erfolg, der nicht vorauszu- sehen war, durch die geringere Verwandtschaft des Silbers zum Schwefel als zum Selen und zum Tellur zu erklären, denn die stärkere elektronegative Natur des Schwefels als die des Selen und des Tellurs kann nicht bezweifelt werden. Die stärkere Verwandtschaft des Schwefels als die des Selen zum Silber ergibt sich schon daraus, daß Silberblech im Schwefelgas mit weit stärkerer Feuererscheinung sich zu Schwefelsilber verbindet als in Selengas zu Selen Silber, in welchem Falle die Feuererscheinung oft nur mit Mühe zu bemerken ist. Der Erfolg wird aber durch die größere Verwandtschaft des Schwefels zum Wasserstoff, als sie Selen und Tellur zu demselben zeigen, bedingt.

Trennung der Säuren des Selen von starken Basen.

Die leichteste Bestimmung der Alkalien und der alkalischen Erden in ihren Verbindungen mit den Säuren des Selen ist die vermittelt Chlorammoniums. Man mengt die Verbindungen mit der fünffachen Menge von Chlorammonium und erhitzt das Gemenge im Porcellantiegel. Schon durch einmalige Behandlung ist alles Selen verflüchtigt worden, so daß man aus dem Gewicht des rückständigen Chlor-

metalls die Menge der Base bestimmen kann. Der Sicherheit wegen unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung mit Chlorammonium, 0,848 Grm. selensaure Baryterde verwandelten sich auf diese Weise in 0,640 Grm. Chlorbaryum. Jene enthalten 0,464 Grm. Baryterde, dieser entsprechen 0,471 Grm. Baryterde. Die nicht völlige Uebereinstimmung rührt von der nicht völligen Reinheit der angewandten selensauren Baryterde her.

Auf dieselbe Weise vermittelt des Chlorammoniuns können auch starke Basen in ihren Verbindungen mit den Säuren des Tellurs bestimmt werden. Schon durch einmaliges Erhitzen mit Chlorammonium ist gewöhnlich alles Tellur aus der Verbindung verjagt worden.

Bestimmung der Selensäure in unlöslichen Verbindungen.

In unlöslichen selensauren Verbindungen ist die Bestimmung der Selensäure insofern mit einiger Schwierigkeit verknüpft, als in denselben die Selensäure durch Chlorwasserstoffsäure nicht leicht in selenichte Säure verwandelt werden kann, aus welcher das Selen mit großer Genauigkeit durch schweflichte Säure zu reduciren ist. Dies ist namentlich bei der selensauren Baryterde der Fall. Durch langes und anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe so langsam zersetzt, daß man nicht deutlich das Chlor, welches dabei frei wird, durch den Geruch bemerken kann, sondern nur durch Blauwerden eines Papiers, das mit Stärkmehl und Iodkaliumlösung getränkt ist.

Die selensaure Baryterde kann indessen, wie ich dies schon früher gezeigt habe¹⁾, durch eine Lösung von kohlen-saurem Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt werden. In der Lösung des gebildeten selensauren Alkalis kann dann die Verwandlung der Selensäure in selenichte Säure durch Chlorwasserstoffsäure erfolgen.

Zweifach kohlen-saures Alkali greift die selensaure Baryterde nur wenig an.

Es gelingt indessen nicht durch Behandlung mit einer

1) Pogg. Ann. Bd. 95, S. 432.

Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur die selensaure Baryterde von der schwefelsauren Baryterde zu trennen, welche letztere bekanntlich durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Es wurden um dies zu versuchen 0,813 Grm. Selen und 0,6025 Grm. Schwefel mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat übergossen, und durch die erwärmte Flüssigkeit so lange Chlorgas geleitet, bis alles aufgelöst war. Sie wurde mit Chlorbaryum gefällt, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war. Nachdem der Niederschlag sich gesetzt hatte, wurde noch Alkohol, ein Sechstel vom Volumen des Ganzen, hinzugefügt, wodurch eine neue Trübung entstand. Der Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis in der filtrirten Flüssigkeit Chlor nicht mehr zu entdecken war. Getrocknet und geglüht wog er 7,454 Grm. Er wurde ausgewaschen und wiederum geglüht; er wog nun 7,357 Grm. Im Waschwasser fand sich etwas Chlorbaryum. Es stimmt diese Menge ziemlich mit der berechneten Menge der Baryterdesalze und ist nur um ein Weniges zu hoch. Wäre alles Selen und aller Schwefel als selensaure und schwefelsaure Baryterde gefällt worden, so hätten 2,8815 Grm. selensaure und 4,3870 Grm. schwefelsaure Baryterde, also zusammen 7,2685 Grm. erhalten werden müssen.

Das Gemenge wurde zuerst mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur lange und unter öfterem Umrühren behandelt. Es wurde dadurch nur sehr wenig angegriffen, denn die filtrirte Flüssigkeit enthielt nur sehr wenig Selensäure. Durch eine Lösung von einfach-kohlensaurem Kali hingegen wurde es bedeutender zersetzt. Nach langer Behandlung wurde filtrirt, und das ausgewaschene Ungelöste mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt und gewogen. Da dieser ausgewaschene Rückstand noch ein viel zu bedeutendes Gewicht (6,569 Grm.) zeigte, wurde die Behandlung mit einer

Lösung von einfach-kohlensaurem Kali wiederholt. Es wurden darauf alle Flüssigkeiten, die Selensäure enthielten, vereinigt und durch Chlorbaryum mit einem Zusatz von Alkohol selensaure Baryterde gefällt. Diese wog nur 1,350 Grm., während 2,8815 Grm. davon hätten erhalten werden sollen. Man ersieht hieraus, daß es nicht möglich ist, die selensaure Baryterde von der schwefelsauren Baryterde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali zu trennen.

V. Ueber das Normal-Aräometer;
von C. H. von Baumhauer in Amsterdam.

In einer Zeit, in der auch außerhalb der Wissenschaft der Wunsch sich Geltung zu verschaffen anfängt, was Maafse, Münzen und Gewichte betrifft, Einheit in den verschiedenen Ländern zu erzielen, indem das Unangenehme des Mangels dieser Einheit sich in dem Maafse stärker fühlbar macht, als die Erleichterung des Verkehrs die Bewohner verschiedener Länder immer mehr zu einer großen Nation vereinigt, ist es die Pflicht der Wissenschaft, nicht allein auf diesem Wege voranzugehen, sondern auch die Regierungen und alle, welche zur Verwirklichung des gewünschten Zweckes beitragen können, über die wahren Grundlagen aufzuklären, welche bei der Bestimmung dieser, wie wir hoffen, bald allgemein geltenden Maafse, Münzen und Gewichte ins Auge gefaßt werden müssen.

Es ist hier meine Absicht nicht, mich über die Vortheile auszulassen, welche die Annahme des Meters als Einheit aller Maafse, die des Kilogramms als Einheit der Gewichte sowohl als auch der Münzen mit sich führen, sondern ich

wünsche nur die Aufmerksamkeit auf ein allgemein gebräuchtes Werkzeug zu richten, welches zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Maafs und Gewicht oder, anders gesagt, zur Bestimmung des specifischen Gewichts oder der Dichtigkeit von Flüssigkeiten dient, nämlich auf das Aräometer. Wie bekannt giebt es nur zwei Arten von Aräometern, die mit constantem Gewicht oder die Volumenaräometer und die von constantem Volumen oder die Gewichtsaräometer. Das letztere, dessen Behandlung keine Erleichterung vor der Waage voraus hat, die es ersetzen soll, ist deshalb nicht allgemein in Gebrauch gekommen und bedarf hier also nicht besprochen zu werden. Das Volumenaräometer hingegen, das, wo nicht die höchste Genauigkeit erfordert wird, die Waage mit dem größten Vorthail ersetzt, so dafs die umständlichen Operationen bei der Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten mit der Waage, auf eine einfache Ablesung an einer Scale reducirt werden, ist ein in dem Gemeinwesen unentbehrliches Werkzeug geworden, nicht allein, um die Dichtigkeit von Flüssigkeiten zu bestimmen, sondern auch daraus auf die Menge von in einer Flüssigkeit gelösten oder damit vermischten festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen zu schliessen.

Obgleich nun die Form der Aräometer in den verschiedenen Ländern und zu den verschiedenen Zwecken wenig von einander abweicht, so ist doch die Eintheilung der Scale eine so auseinander laufende, dafs es oftmals selbst für den wissenschaftlichen Mann sehr schwierig ist, die Angaben verschiedener Aräometer auf ein bestimmtes Aräometer oder auf das wahre specifische Gewicht zu reduciren. Ich glaube, dafs Niemandem die Verschiedenheit der Eintheilungen wünschenswerth erscheinen kann und es ist meine Absicht hier zu verfolgen, welche Aräometerscale als die für den Gebrauch bequemste und für den Verfertiger am meisten einfache meines Erachtens als Grundlage angenommen werden mufs. Ich füge dabei für diejenigen, welche meine Anschauungsweise theilen, die Bitte hinzu, zur Einführung jener Scalentheilung soviel wie möglich mitzuwirken oder andren-

falls
sen f
komm
scale
heite
I
cifico
sige
Betr
2
keit
I
es z
ruhe
hin
wäg
(Sae
sel)
lauf
gen
sink
der
stim
Gel

Lai
Ber
sun
wir
sein
Vo
Flü
ma
Lu
Te
du
ler
P

falls ihre Gegengründe geltend zu machen, damit über diesen für das Gemeinwesen wichtigen Punkt Einigkeit zu Stande komme. Betrachten wir die Eintheilungen der Aräometer-scalen etwas näher, so zeigen sich zwei Hauptverschiedenheiten derselben:

1. Eintheilungen, welche nur zur Bestimmung des specifischen Gewichts oder specifischen Volumens von Flüssigkeiten dienen, ohne daß dabei ein specieller Zweck in Betracht kommt.

2. Eintheilungen, die sogleich den Gehalt von Flüssigkeiten an bestimmten Stoffen anzeigen.

Betrachten wir die letzteren zuerst, um zu sehen, ob es zu wünschen sey, daß diese auf allerlei Grundlagen beruhenden Eintheilungen bestehen bleiben. Es gehören dahin die Alkoholometer, Brantweinwäger (*pèse-esprit*), Bierwäger, Milchwäger (Galactometer, Lactometer), Zuckerwäger (Saccharometer), Säurewäger (*pèse-acide*) Salzwäger (*pèse-sel*) und eine ganze Reihe anderer. Die Eintheilungen dieser laufen fast alle darauf hinaus, daß als Nullpunkt der Punkt genommen wird, bis zu welchem das Aräometer in Wasser sinkt, als zweiter Punkt der Scale derjenige, bis zu dem der Flüssigkeitswäger sinkt, in Wasser, welches ein bestimmtes Volumen oder Gewicht des Stoffes enthält, dessen Gehalt man auf diese Weise bestimmen will.

Man rühmt diese Werkzeuge als höchst bequem für den Laien, der, ohne einige Kenntniß von Aräometrie, ohne alle Berechnung und ohne Tabellen, sogleich durch eine Able- sung finde, was er wissen wolle. Doch ist dem so? Nehmen wir zum Beispiel das Aräometer und setzen voraus, daß seine Eintheilung richtig sey, so zeigt dasselbe den wahren Volumgehalt an Alkohol nur dann an, wenn die untersuchte Flüssigkeit die Temperatur hat, für die das Instrument gemacht ist, also 15° C. bei dem Alkoholometer von Gay-Lussac, 15°,5 C. bei dem von Tralles; bei jeder anderen Temperatur sind seine Angaben unrichtig und man hat Reductionstabellen nöthig, um den wirklichen Gehalt kennen zu lernen; dasselbe gilt von allen Aräometern dieser Art, da

bei allen Flüssigkeiten die Dichtigkeit mit der Temperatur sich ändert; außerdem wird für viele Flüssigkeiten die Eintheilung eine ganz ungleichmäßige seyn müssen, wie z. B. für Gemenge von Alkohol und Wasser. Und da das Aräometer ein Instrument zum Gebrauche für den nichtwissenschaftlichen Mann ist, wird man mir zugeben, daß das Bringen der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur des Aräometers für die Praxis nicht möglich ist, wodurch also die Vortheile dieser Art von Aräometern wegfallen. Doch sind noch andere nicht unbedeutende Gründe vorhanden, die die Abschaffung dieser Aräometer wünschenswerth machen.

1. Die Nothwendigkeit, für Flüssigkeiten verschiedener Art, verschiedene Instrumente zu haben, die füglich durch eins ersetzt werden können; es ist ebenso, wie wenn man im Handel zur Bezahlung verschiedener Waaren auch verschieden eingetheilte Münzen für nöthig halten würde.

2. Aber auch der Mangel an Verband zwischen den Grundlagen dieser Eintheilungen verursacht, daß ihre Angaben nicht vergleichbar sind, was in vielen Fällen sehr misslich ist.

Es scheint daher nach meinem Urtheil nicht zweckmäßig, daß diese Aräometer beibehalten werden.

Wir gehen nun zu der Art von Eintheilung über, die die Bestimmung des specifischen Volumens und specifischen Gewichts zum Zweck hat.

Zum Finden des specifischen Volumens ist es natürlich nöthig, daß die Eintheilung gleiche Theile des Elements (*carène*) von dem Aräometer anzeige, oder von dem Volumen des Aräometers, welches unter Wasser getaucht ist, wenn das Aräometer in reinem Wasser schwimmt, so daß, wenn der Stiel des Aräometers ein vollkommener Cylinder oder Parallelepipedon ist, die Theilungen gleich groß sind. Die zum Anzeigen der Dichtigkeiten bestimmte Eintheilung ist dagegen in dem Fall eine ungleichmäßige.

Ehe wir jedoch über diese Eintheilung handeln, müssen wir zuerst über das Element des Aräometers selbst oder den Nullpunkt der Theilung (oder den Punkt 100 des Vo-

lumeters) sprechen, da selbst dieses bei den verschiedenen Aräometern nicht gleich ist. Obschon man in letzterer Zeit ziemlich allgemein den Punkt 0 oder 100 auf die Stelle gesetzt hat, bis zu der das Aräometer in reinem Wasser einsinkt (wovon jedoch die Aräometer von Baumé und Cartier, deren Einführung von älterem Datum ist, ausgenommen sind), so bleibt doch noch einige Verschiedenheit in der Stellung dieses Punktes, da Einige den Punkt nehmen, bis zu welchem das Aräometer sinkt in Wasser von 15°C . oder von $60^{\circ} \text{F.} = 15\frac{1}{2}^{\circ} \text{C}$. oder $55^{\circ} \text{F.} = 12\frac{1}{4}^{\circ} \text{C}$., Andere von $14^{\circ} \text{R.} = 17^{\circ},5 \text{C}$., noch Andere von 4°C . Da aber gegenwärtig sowohl in der Wissenschaft, als auch bei dem Maasse- und Gewicht-System das Wasser bei seiner größten Dichtigkeit oder 4°C . als Einheit angenommen wird, so meine ich, daß auch zur Bestimmung des Elements von dem Aräometer das Wasser bei 4°C . als Basis angenommen werden müsse. Die Temperaturgrade, wobinter wir die Buchstaben C , F , R setzen müssen, zeigen uns schon wieder einen Mangel an Einheit; ist es, weil die Temperatur durch verschiedene Instrumente bestimmt wird? Keineswegs, allein wieder verschiedene Eintheilungen desselben Instrumentes. Jeder, der mit den Vorzügen des Decimalsystems bekannt ist, wird mit mir die Hoffnung ausdrücken, daß das hunderttheilige Thermometer so schnell wie möglich das von Fabrenheit und von Réaumur verdränge.

Kehren wir zurück zu den Aräometern, deren Eintheilung gleiche Theile des Volumens von dem Element anzeigt. Wenn man einen Schüler, der mit Decimalbrüchen bekannt ist, fragen würde, welche Eintheilung er für die beste halte, würde er wahrlich die zehntheilige anempfehlen, und schwer hält es, zu begreifen, daß, als Gay-Lussac sein hunderttheiliges Aräometer oder Volumeter eingeführt sehen wollte, die Einführung an der Unkunde und Trägheit der Menschen scheiterte. Das Aräometer von Baumé und das Niederländische mit dem Element 144, das von Cartier mit dem Element 132 sind in Gebrauch geblieben und

später hat sogar Stoppani ein Aräometer mit dem Element 166, und Balling mit dem Element 200 einführen wollen.

Aber es ist nicht allein der Vorzug des Decimalsystems, welcher für die Einführung des hunderttheiligen Aräometers oder Volumeters spricht, sondern noch ein viel größerer Vortheil. Dieses Aräometer zeigt sogleich das specifische Volumen der Flüssigkeiten ohne Berechnung an und macht daher bei Flüssigkeiten Wägungen überflüssig, was für den Fabrikanten und Händler seine Vortheile hat. Wenn z. B. das Aräometer in Schwefelsäure bis zu 55° sinkt, so lernt er hieraus, daß 100 Kilogr. Schwefelsäure 55 Liter sind, desgleichen von einer geistigen Flüssigkeit, worin das Aräometer bis 120° sinkt, daß 120 Liter 100 Kilogr. wiegen u. s. w. Also von den Aräometern mit der Eintheilung in gleiche Theile von dem Volumen ist das hunderttheilige oder das Volumeter dasjenige, welches unzweifelhaft bei weitem den Vorzug verdient.

Doch es bleibt noch eine Eintheilung des Aräometers übrig, die dieselben Vortheile bietet, so daß es schwer wird zu entscheiden, welches von beiden das *Volumeter* oder das *Densimeter* den Vorzug verdiene. Das erste giebt das specifische Volumen, das zweite sogleich das specifische Gewicht an. Aber für das Volumeter spricht der wichtige Umstand, daß die Eintheilung bei dem Volumeter eine gleichmäßige und bei dem Densimeter eine ungleichmäßige ist. Nun ist freilich die Construction dieser ungleichen Theilung so schwierig nicht, indem man der durch G. G. Schmidt angegebenen Construction folgt; aber für den Verfertiger ist es viel leichter, mittelst seiner Theilmaschine den Abstand zwischen zwei Punkten in gleiche Theile zu theilen als die ungleiche Theilung construiren zu müssen; auch wird die Controlirung bei der so sehr gewünschten Aichung dieser Instrumente leicht geschehen bei der gleichmäßigen Vertheilung. Ausserdem wird aus dem specifischen Volumen das specifische Gewicht so leicht gefunden, indem man das erste in die Zahl 100 dividirt; für Den, dem diese

Theilung noch zu schwer fallen würde, giebt es Herleitungstafeln oder endlich auch könnten auf dem Areometer zwei Scalen angebracht werden, die eine gezeichnet V , die andere D , da diese beiden Angaben für den Gebrauch von gleichem Werthe sind.

Als Resultat dieser Betrachtungen folgt

1, daß es wünschenswerth ist, daß das hunderttheilige Aräometer oder Volumeter statt aller anderen Flüssigkeitswäger gesetzt werde.

2, daß als Element oder *carène* des Volumeters ausschließlich genommen werde das Volumen des in Wasser bei seiner größten Dichtigkeit einsinkenden Theiles des Aräometers und

3, daß in der Aräometrie die Temperatur ausschließlich in Graden des hunderttheiligen Thermometers ausgedrückt werde.

Doch muß noch auf einen bereits berührten Punkt besonders aufmerksam gemacht werden: bei den Flüssigkeitswägern wird der Wasserpunkt durch 0 und für leichtere Flüssigkeiten die Grade oberhalb dieses Punktes durch 1, 2 u. s. w. angedeutet, für Flüssigkeiten schwerer als Wasser werden gleichfalls die Grade durch 1, 2, 3 bezeichnet. Will man aber das Volumeter, wie es Gay-Lussac vorgeschlagen hat, beibehalten, so muß man den Wasserpunkt nicht durch 0, sondern durch 100 andeuten und die Grade für leichtere Flüssigkeiten durch 101, 102, für schwerere durch 99, 98 etc. Wollte man aber die frühere Bezeichnung beibehalten, so würde ich vorschlagen die Bezeichnung $V+$ für leichtere Flüssigkeiten und $V-$ für schwerere Flüssigkeiten als Wasser, so daß $8^{\circ} V+$ bezeichnen würde $100+8$ oder 108° und $8^{\circ} V-$, $100-8$ oder 92° ; diese Schreibweise würde den kleinen Vortheil von wenigen großen Zahlen haben.

Es ist endlich natürlich, daß, um den Aräometerbestimmungen mehr Genauigkeit zu geben, ohne die dünne Röhre zu lang zu machen, man die Scale in soviel Theile eintheilen kann, als die Anwendung erfordert, wobei die Grade

stets Hundertel von dem Element des Aräometers anzeigen, eingetheilt in $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{1000}$; so würde ich für die Alkoholometrie vorschlagen zwei gleichlange Aräometer, deren eines die Grade $100^{\circ} - 107^{\circ}$ oder $0^{\circ} - 7^{\circ} V+$ und das andere $108^{\circ} - 127^{\circ}$ oder $8^{\circ} - 27^{\circ} V+$ anzeigte, so daß die Grade des ersten länger wären als die des zweiten, wodurch eine gleich große Genauigkeit erhalten wird in der Bestimmung des Alkoholgehaltes der daran ärmeren Flüssigkeiten wie der alkoholreicheren.

Bei der Anwendung des Aräometers für bestimmte Zwecke, z. B. zur Alkoholometrie, zur Säure- oder Laugengehaltsbestimmung, zur Prüfung der Verdünnungen von Milch und Wasser u. s. w. muß gleichfalls die hunderttheilige Eintheilung als Basis dienen, während dazu eingerichtete Tafeln für jeden dieser besonderen Zwecke es für den Praktiker leicht machen müssen, den Gehalt zu finden. Um jedoch den Uebergang von den in Gebrauch befindlichen Flüssigkeitswägern zu dem Volumeter zu erleichtern, wird es gut seyn, daß man vorläufig auch die Angaben der am meisten gebrauchten Flüssigkeitswäger in die Tafeln aufnehme, um möglichen Irrungen zuvorzukommen.

Aus diesem Grunde habe ich die alkoholometrischen Tafeln ¹⁾, welche ich gemeinschaftlich mit meinem Freunde F. W. van Moorsel berechnet habe aus den Resultaten unserer Untersuchungen über die Dichtigkeit des Alkohols und von Gemengen aus Alkohol und Wasser ²⁾ so eingerichtet, das sie auf das hunderttheilige Aräometer und

1) Tafeln zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Gemengen aus Alkohol und Wasser mittelst des hunderttheiligen Aräometers und Thermometers, zugleich eingerichtet zum Gebrauche bei dem Niederländischen und Baumé'schen Aräometer, bei der hydrostatischen Wägung, bei Densimetern und Alkoholometern und den Thermometern von Fahrenheit und Réaumur, von E. H. v. Baumhauer und F. M. v. Moorsel.

2) *Mémoire sur la densité, la dilatation, le point d'ébullition et la force élastique de la vapeur de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau* par E. H. von Baumhauer, Amsterd. 1860.

Thermometer basirt sind, aber zugleich bei andern Flüssigkeitswägern und Thermometern gebraucht werden können.

Amsterdam, C. G. van der Post 1860.

VI. Ueber die thermischen Verhältnisse der Krystalle; von F. Pfaff in Erlangen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsab. d. Münch. Akad. 1860.)

1. Die Wärmeleitung der Krystalle.

Das Verhalten der Körper gegen die Wärme ist für die Molecularphysik gewiss von derselben Wichtigkeit wie ihr Verhalten gegen das Licht, ja wegen der grösseren Mannigfaltigkeit der Beziehungen der Wärme gegen die Stoffe von noch grösserem Belange als dieses. Nichts desto weniger ist dieses Gebiet der Physik verhältnissmässig nur wenig nach seinen verschiedenen Seiten systematisch durchforscht worden.

In noch viel höherem Grade gilt dieses für das Verhalten der krystallinischen Substanzen gegen die Wärme, über das nur wenige vereinzelte Thatsachen bisher bekannt waren, die kaum zu einem bestimmten Gesetze sich vereinigen, aber *bis jetzt* durchaus nicht erklären lassen.

Der Grund hievon mag wohl darin zu suchen seyn, dass eines Theils die prachtvollen Erscheinungen, wie sie in der Optik der Mineralien sich dem Auge darbieten, bei den thermischen Untersuchungen natürlich gänzlich fehlen, andern Theils die Wärmetheorie den hohen Grad der Ausbildung noch nicht erreicht hat, wie die Theorie des Lichtes, und dadurch schon für die Untersuchungen sich Schwierigkeiten ergeben, die mit den anderweitigen, bei den Versuchen auftretenden, die Wärmeversuche sehr mühevoll machen.

In den folgenden Blättern habe ich nun die Resultate niedergelegt, welche meine Untersuchungen über die *Wärmeleitung der Krystalle* ergaben. Daran hoffe ich eine Fortsetzung derselben, soweit mir eben Material dazu zu Gebote steht, in Bälde anknüpfen zu können, zugleich mit den Resultaten über die *specifische Wärme*, die ich nach einer wesentlich modificirten Methode bestimme.

In Beziehung auf die Wärmeleitung der Krystalle nach ihren verschiedenen Axen liegen bis jetzt nur die Untersuchungen von Sénarmont vor. Aus denselben geht hervor, daß die Krystalle des regulären Systems die Wärme nach allen Seiten gleichmäfsig fortleiten, daß bei den übrigen Krystallen aber eine Verschiedenheit der Leitung in den krystallographisch verschiedenen Axen und Richtungen eintritt. Das Verfahren, dessen er sich bediente, erlaubte ihm aber nur, bei einigen Krystallen das relative Verhältniß der Wärmeleitung nach den verschiedenen Axen zu bestimmen, aber nicht ein absolutes Maafs für dieselbe oder auch nur das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Mineralien im Verhältniß zu einander zu finden. Er untersuchte nämlich in der Art, daß er Krystallplatten nach verschiedenen Richtungen geschliffen, mit einer dünnen Wachschicht überzog, durch ein Loch in der Mitte der Platte einen erhitzten dünnen Metallcylinder führte und nun die Form der nach und nach immer weiter sich ausdehnenden Schmelzungcurve bestimmte. Ueberall, wo in der Ebene der Platte verschiedene Axen liegen ist die Curve eine Ellipse; das Verhältniß der langen zur kurzen Axe giebt das Verhältniß der größten und geringsten Leitungsfähigkeit.

Meine Untersuchungen bezweckten nun, genauer, als dieses nach dem eben angegebenen Verfahren möglich ist, die Verschiedenheit der Wärmeleitung nach verschiedenen Axen zu bestimmen und zugleich das Leitungsvermögen aller Krystalle im Verhältniß zu dem der bereits bekannten anderen Körper in Zahlen ausdrückbar festzustellen.

Das Verfahren, dessen ich mich dazu bediene, soll hier zunächst kurz mitgetheilt werden.

Alle Krystalle, die ich untersuchte, wurden zu möglichst gleich grossen Würfeln geschliffen, so daß die Axen senkrecht zu den Flächen standen, wie es im Folgenden noch näher bezeichnet werden soll. Die Leitung der Wärme durch diese Würfel wurde nun mittelst eines, Fig. 12, Taf. VIII, im Durchschnitte dargestellten Apparates bestimmt, indem als Maassstab für die Leitungsfähigkeit die Zeitdauer gewählt wurde, welche nöthig war, bis das gleiche Quantum Wasser von der nur durch die Würfel hindurch zugeführten Wärme um die gleiche Anzahl Grade erhöht wurde.

A ist ein Kästchen von Weisblech mit einer im Durchschnitte quadratischen Erhöhung bei *B*, die oben mit einer aufgelötheten Silberplatte geschlossen ist, und einer cylindrischen Röhre *C*, auf die ein längeres Gummirohr angepaßt werden kann. Der Kasten *A* ist mit einem zweiten von Holz ohne Boden umgehen, der nur die Silberplatte bei *B* und die Röhre *C* frei läßt. Auf diese Platte *B* wird der ganze obere Theil des Apparates mit dem Krystalle *D* aufgestellt. Dieser obere Theil des Apparates besteht aus folgenden Stücken: Ein dünnes, rechtwinklig vierseitiges Gefäß von Messingblech *a*, ebenfalls mit einer Silberplatte am Boden geschlossen, ist so eingelöthet in ein zweites *b*, daß zwischen beiden ein vollkommen abgeschlossener Luftraum sich befindet. *b* ist mit Papier überzogen und oben und unten bei *c* und *d* so mit Schnur umwunden, daß es dadurch in dem hölzernen, ebenfalls vierseitigen Kästchen *e* sich noch ziemlich leicht mit Reibung verschieben läßt. Das Kästchen *e* nimmt unten den Kork *E* auf, der so durchfeilt ist, daß die Krystalle *D* seine vierseitige Oeffnung genau ausfüllen, dabei ist er weniger hoch als diese, so daß diese Würfel oben und unten über ihn hervorstehen.

In das obere Gefäß *a* wird nun Wasser *F* eingefüllt und dann dasselbe durch den ein Thermometer umschlie-

fsenden Kork *G* gut geschlossen. Der Gebrauch der Vorrichtung ist nun sehr einfach. Zuerst wird der obere Theil des Apparates zurecht gemacht. Das Gefäßchen *a* mit der bestimmten Quantität Wassers gefüllt, bei meinem Apparat $11\frac{1}{2}$ Gr., der Kork *E* mit dem Krystalle *D* in dem Holzkästchen *e* an den Boden des oberen Gefäßes *a* leicht angedrückt und nun nach Einbringung des Thermometers ruhig stehen gelassen. Dann wird das Wasser in dem Blechkasten *A* durch eine kleine Weingeistlampe, die so eingeschlossen ist, daß ihre Wärme nur an einer Stelle an den Boden des Kastens dringen kann, zum Kochen gebracht und das Gummirohr bei *C* zum Ableiten der Dämpfe aufgesetzt. Hat das Wasser einige Zeit stark gekocht, so wird nun rasch der obere Theil des Apparates mit dem Krystalle auf die untere Silberplatte bei *B* aufgesetzt, die Sekunde des Aufsitzens und die Temperatur des Thermometers notirt und dann einfach beobachtet, welche Zeit verstreicht, bis das Thermometer um die bestimmte Anzahl Grade gestiegen ist. Bei sonst gleichen Verhältnissen steht die Wärmeleitung zweier Würfel zu einander im umgekehrten Verhältnisse zu der Zeit, welche nöthig war, um dieselbe Temperaturerhöhung im Wasser hervorzurufen. Auf diese Weise habe ich nun die folgenden Resultate erhalten, deren Mittheilung ich noch einige Bemerkungen über die Untersuchungen voranschicke.

Was zunächst die Fehlerquellen betrifft, welche unvermeidlich sind, so giebt es deren hauptsächlich zwei, nämlich einmal ist, trotz der doppelten Umbüllung und der zwischenliegenden Luftschichten, die Temperatur der äußeren Umgebung nicht ohne allen störenden Einfluß auf das Wasser *F*; dann ist es nicht möglich, daß die Wärme allein durch den Krystall *D* hindurch dem Wasser zukomme, etwas wird eben immer auch durch den Kork *E* hindurch und neben diesem an dieses gelangen. Je länger nun der Versuch dauert, desto mehr werden diese Fehlerquellen Störungen verursachen. Ich habe daher absichtlich nur eine geringere Versuchsdauer gewählt, indem ich das Wasser

nur um 5° C. sich höher erwärmen liefs, als es beim Anfang des Versuches temperirt war. Dabei richtete ich es so ein dafs die Anfangstemperatur desselben 2 bis 3° unter der des umgebenden Raumes war, dann war die Endtemperatur ebenfalls nur 3 bis 2° über der desselben. Auf diese Weise wurden diese beiden Fehlerquellen möglichst vermieden. Ebenso achtete ich darauf, überhaupt möglichst unter denselben äufseren Verhältnissen zu untersuchen; es ging dieses in soweit an, dafs die Anfangstemperaturen nur zwischen 16° und 19° schwankten.

Die Zeit, welche zu dieser Erhöhung die Temperatur um 5° nöthig war, gestattete immerhin noch, geringe Differenzen in der Leitungsfähigkeit nachzuweisen; das Minimum der Zeit betrug 170 Sekunden, das Maximum 440 Sekunden. Der Moment des Aufsetzens des Krystalles kann sehr genau bestimmt werden, ich habe mich überzeugt, dafs bei der Art meines Verfahrens keine halbe Sekunde nöthig ist, um dasselbe zu bewerkstelligen.

Mein Thermometer ist ein sehr feines, unmittelbar in $\frac{1}{10^{\circ}}$ eingetheiltes, so dafs auch der Moment des Eintretens der bestimmten Temperaturerhöhung ganz genau erkannt werden kann; dabei ist ein merklicher Fehler um so weniger möglich, als zuletzt die Temperaturzunahme sehr rasch erfolgt.

Ich brauche wohl nicht zu bemerken, dafs sehr viel darauf ankommt, dafs der Krystall die beiden Platten stets genau mit seiner ganzen Fläche berühre, dafs sie auch vollkommen eben seyn müssen. Das erste ist, wenn das letztere erfüllt ist, leicht zu erreichen, der Kork *E* sitzt nämlich ziemlich beweglich in *e*, so dafs ein leichter Druck auf den Apparat bei *G* sicher den Krystall zur innigen Berührung mit beiden Platten bringt.

Es ist natürlich nicht möglich, absolut genau dieselbe Gröfse für alle Würfel zu erhalten, ich habe alle genau mittelst eines Sphärometers nach ihren Durchmesser oder auch ihre Seiten mit einem Mikrometer unter mäfsiger Vergrößerung gemessen und dann alle auf dieselbe Gröfse be-

rechnet, auf $10,3^{\text{mm}}$ d. h. ich habe bei den etwas kleineren, die gerade 14^{mm} groß sich zeigten, dann bei den größeren (der größte hatte $10,45^{\text{mm}}$) eine Correction am gefundenen Resultate nach den Annahmen angebracht, daß die Wärmeleitung bei gleichem Querschnitte sich verhalte umgekehrt wie die Länge der Körper und daß die Menge der abgegebenen Wärme dem Flächeninhalt der Oberfläche proportional sey.

In der folgenden Tabelle sind nun die von mir bis jetzt bestimmten 15 Wärmeleitungscoefficienten zusammengestellt; die erste Kolumne enthält die Namen der Mineralien, die zweite die Zeit, welche verfloß, bis die Temperaturerhöhung um 5° erfolgt war, die dritte das Wärmeleitungsvermögen, das Silber mit 1000 als Einheit genommen, das Kupfer zu 860. Da mir kein Silberwürfel zu Gebote stand, habe ich eben an einem von Kupfer dieselben Versuche angestellt, und als die Wärmeleitung dieses die Zahl 860 als Mittelwerth zwischen den älteren und neueren Bestimmungen angenommen.

Ich erwähne noch, daß alle Zahlen das Mittel von mindestens zwei Versuchen sind. Ich war selbst überrascht, wie genau die verschiedenen Versuche zusammentrafen; oft betrug die Differenz kaum eine Sekunde, äußerst selten mehr als 8 Sekunden und dies nur in den Fällen, in denen überhaupt das Maximum der Zeit nöthig war. Nach den Krystallsystemen geordnet fand ich folgende Resultate:

	Zeitdauer in Sekunden	Leitungsver- mögen des Silbers 1000
Bleiglans	408	246
Schwefelkies	168	599
Flusspath	227	443
Kalkspath nach <i>a</i>	307	327
" " <i>c</i>	268	375
Quarz nach <i>a</i>	257	391
" " <i>c</i>	200	503
Tormalin nach <i>a</i>	327	307
" " <i>c</i>	301	334
Schwerspath nach <i>a</i>	405	248
" " <i>b</i>	410	245
" " <i>c</i>	440	228
Adular nach <i>a</i>	417	241
" " <i>b</i>	386	260
" " <i>c</i>	337	298
Kupfer	117	860

In der vorstehenden Tabelle bezeichnet bei den drei hexagonalen Krystallen *a* die Neben-, *c* die Hauptaxe. Beim Schwerspath ist die Haüy'sche Stellung angenommen, *a* als die kurze, *b* als die lange horizontale Axe. Beim Adular ist *b* senkrecht auf dem zweiten blättrigen Bruche, *a* senkrecht auf der stumpfen Kante der Säule *T*, und *c* senkrecht auf ihnen beiden.

Die Resultate des Adulars sind etwas unsicher, indem, wie ich erst später bemerkte, ein Stück des Würfels abgesprungen und vom Steinschleifer mit Canadabalsam aufgeklebt war.

Werfen wir einen Blick auf diese Zahlen, so ergibt sich daraus zunächst eine Bestätigung der von Sénarmont gefundenen Thatsachen, und bei den Mineralien wie Quarz, Kalkspath, Schwerspath eine Uebereinstimmung der relativen Werthe in ein und demselben Krystalle, wie man sie nur erwarten kann. Sénarmont fand für den Quarz als Mittel aus 8 Versuchen als Verhältniss der Leitungsfähigkeit von *a*:*c* 1:1,31, die verschiedenen Versuche schwanken bei ihm von 1,25 bis 1,37; nach Zugrundlegung meiner obigen Zahlen findet man für den Quarz *a*:*c* = 1:1,285. Für den Kalkspath fand er das Verhältniss von *a*:*c* = im

Mittel 1:1,12, Schwankungen von 1:1,09 bis 1,19; meine Zahlen geben $a:c = 1:1,19$. Für den Schwerspath giebt er an, die Schmelzungscurven seyen nahezu kreisrund gewesen; unsere Zahlen geben das Verhältniß von $b:a = 1:1,01$ von $c:b = 1:1,07$, Größen, die nach seiner Methode allerdings nicht mehr meßbar erscheinen.

Betrachten wir nun das Wärmeleitungsverhältniß der verschiedenen Krystalle zu dem des Silbers und anderer Körper, so sehen wir, daß die Krystalle zum Theil sehr gute Wärmeleiter sind, wenigstens die Wärme viel besser leiten als manche Metalle; besonders ist dieses bei dem Quarze in der Richtung der Hauptaxe der Fall, dessen Wärmeleitungsvermögen nur von wenigen Metallen übertroffen wird.

Die vorstehenden Zahlen bestätigen ebenfalls, daß bei den drei- und einaxigen Krystallen ohne Rücksicht auf ihren optischen Charakter die Wärmeleitung in der Richtung der Hauptaxe größer ist als nach den Nebenaxen. Die Wärmeleitung steht auch in keinem Verhältnisse zu der Ausdehnung durch die Wärme; dies ergibt sich sogleich durch Vergleichung der von mir gefundenen Ausdehnungscoefficienten¹⁾ mit dem Leitungsvermögen.

Wenn es erlaubt ist, aus zusammengesetzten Körpern auf die Leitung der sie bildenden zu schließen, so müßte der Schwefel ein außerordentlich gut leitender Körper seyn, da Schwefelkies und Bleiglanz ein viel stärkeres Leitungsvermögen haben, als Eisen und Blei. Es war mir bisher leider nicht möglich, einen Schwefelkrystall zu erhalten, an dem ich diese Vermuthung hätte bestätigen können.

Weitere Schlüsse zu ziehen, wird überhaupt erst möglich seyn, wenn eine recht große Anzahl von Krystallen untersucht seyn wird. Ich hoffe, eine weitere Reihe bald nachtragen zu können.

1) Pogg. Ann. Bd. 104 und 107.

VII Ueber Hrn. Dr. Fleck's Methode zur Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge¹⁾;

von Dr. Mohr.

Der Verfasser entwickelt eine Methode, aus zwei hydrostatischen Wägungen in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte zu gleicher Zeit das absolute und das specifische Gewicht des Niederschlags zu bestimmen, und theilt als Belag die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Chlorsilbers mit, welches er in zwei Versuchen zu 1,100 und 1,08 gefunden hat. Der Verfasser fordert am Schlusse die Fachgenossen zu vergleichenden Versuchen auf. Ich hatte eine besondere Veranlassung, dieser Aufforderung zu entsprechen, da ich in Bd. 112, S. 420 beinahe denselben Gegenstand behandelte, und bei dieser Gelegenheit Versuche über das specifische Gewicht des Chlorsilbers anstellte, welche mir kein so wunderbares Resultat gaben.

Betrachten wir zunächst die Methode, und dann das gewonnene Resultat.

In meinem erwähnten Aufsatze betrachtete ich diese beiden Bestimmungen getrennt, nämlich das absolute Gewicht eines Niederschlags zu finden, wenn sein specifisches Gewicht bekannt ist, und das specifische, wenn das absolute Gewicht bekannt ist. Hr. Dr. Fleck hat beide Aufgaben vereinigt, und da er eine unbekannte Gröfse mehr hineinbringt, so mußte er auch eine Gleichung mehr haben. Diese gewann er dadurch, daß er den Niederschlag hintereinander in zwei Flüssigkeiten von verschiedenem, aber anderweitig bestimmtem specifischen Gewichte wägte, was nun ebensowohl in Pyknometer als in der hydrostatisch schwebenden Glasröhre geschehen konnte, wenn Flüssigkeit genug vorhanden war. Man sieht leicht ein, daß das absolute Gewicht bei unbekanntem specifischem Gewichte nur aus

1) Siehe S. 160 dieses Bandes.

dem Gewichtsunterschiede des dem Volum des Körpers gleichen Volumens beider Flüssigkeiten abgeleitet werden konnte. Da aber die hier vorkommenden Flüssigkeiten Salzlösungen und destillirtes Wasser sind, die sehr wenig von einander abweichen, so ist die Gewichts-differenz hier das dem Niederschlage gleiche Volum beider Flüssigkeiten eine sehr kleine Zahl, und da sich diese Gröfse $s - s_1$ immer im Nenner der Formeln befindet, so übt sie auf den Werth des Bruches einen ungemein grofsen Einfluss aus. Dadurch wird diese Bestimmung allein schon höchst unsicher. Ich habe auch a. a. O. S. 421 nachgewiesen, dafs sich das absolute Gewicht von eingetauchten Körpern nur bei einem sehr hohen specifischen Gewichte vortheilhaft bestimmen lasse, und mein Verfahren bietet eine noch viel gröfsere Sicherheit dar, weil keine Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit darin eingeschlossen ist, sondern nur die Gröfse q , welche das absolute Gewicht des Körpers weniger dem Gewichte eines gleichen Volums Wasser ist. Zieht man q von dem absoluten Gewichte des Körpers ab, so erhält man das ganze Gewicht eines dem Volum des Körpers gleichen Volums Wasser, während bei der Methode des Hrn. Dr. Fleck nur die Gewichts-differenz zweier gleichen Volumina verschiedener Flüssigkeiten mitspielen.

Es ist also einleuchtend, dafs die Bestimmung des absoluten Gewichtes nach der letzteren Methode ungleich weniger sicher seyn kann, als bei der bereits von mir bei specifisch leichten Körpern verworfenen.

Das aus der Anwendung des Verfahrens gewonnene auffallende Resultat, dafs das frisch gefällte Chlorsilber das specifische Gewicht 1,1 oder 1,08 habe, hätte den Verfasser veranlassen müssen, die Sache genauer zu untersuchen; dagegen schließt er (S. 168) aus den nahezu übereinstimmenden Resultaten auf die Richtigkeit des Verfahrens, und zieht daraus das Resultat, dafs die als Niederschläge abgeschiedenen Verbindungen in einem ganz andern Dichtigkeitszustande sich befinden, als in welchem wir sie im getrockneten oder geschmolzenen antreffen.

Bis jetzt hielt man das specifische Gewicht des Chlorsilbers als nahe an 5,5 liegend.

Bringt nun eine neue Methode das Resultat, daß das specifische Gewicht 1,1 also nur $\frac{1}{5}$ des als richtig angenommenen sey, so hat der Naturforscher nachzuweisen, woher dieser Widerspruch komme, und unter welchen Bedingungen das geringe specifische Gewicht in das fünfmal so hohe übergehe. Das specifische Gewicht ist aber nach der vorliegenden Methode mit Hülfe eines durch die Methode selbst gefundenen absoluten Gewichtes bestimmt worden. Es mußte also doch nachgewiesen werden, ob die Bestimmung des absoluten Gewichtes richtig sey, und das konnte ganz einfach durch Wägung des Chlorsilbers im trocknen Zustande geschehen. Im ersten Versuch sind 1,800 Grm. Chlorsilber, im zweiten 2,7278 Grm. berechnet worden. Die Mengen konnten und mußten auf analytischem Wege festgestellt werden. Fand sich das absolute Gewicht des Chlorsilber anders als in der Berechnung, so mußte ein falsches specifisches Gewicht herauskommen, und dies hat denn auch in sehr hohem Maasse stattgefunden. Man kann sich durch einen sehr einfachen Versuch überzeugen, daß das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers nicht 1,1 ist. In diesem Falle müßte es in einer Flüssigkeit schwimmen, die schwerer wäre als 1,1. Fügt man zu einer gesättigten Kochsalzlösung, deren specifisches Gewicht bekanntlich 1,205 ist, einige Tropfen starker Silberlösung und schüttelt heftig um, so setzt sich das Chlorsilber sogleich zu Boden. Man kann sogar aus den Versuchen des Hrn. Dr. Fleck selbst zeigen, daß das von ihm gewonnene Resultat falsch ist. Im zweiten Versuche (S. 168) sind die specifischen Gewichte der ersten Flüssigkeit $s = 1,1392$, und der zweiten $s = 1,10462$; in beiden Flüssigkeiten mußte ein Chlorsilber vom specifischen Gewicht 1,08 schwimmen. Daß dies jedoch nicht der Fall war, geht einfach aus dem Verfahren hervor, wonach die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit mit Pi-

petten abgenommen wird, um nachher durch Anfüllen die zweite Flüssigkeit zu erhalten. Nach den Zahlen des Hrn. Dr. Fleck hätte die Pyknometerflasche mit dem Chlorsilber von 1,08 spec. Gew. leichter seyn müssen, als wenn sie mit einer der beiden Flüssigkeiten von 1,1392 oder 1,10462 spec. Gew. allein gefüllt war. Das Kölbchen, worin die Versuche angestellt wurden, hatte einen Inhalt von 55,001 CC. (S. 108: $v = 55,001$) mit der Flüssigkeit $s = 1,1392$ gefüllt mußte der Inhalt 62,656 Grm. wiegen; er wog aber nur 62,505 mit dem Chlorsilber, folglich war das Chlorsilber leichter als ein gleiches Volum Flüssigkeit; in diesem Falle mußte es schwimmen, was es nicht that, weil die überstehende Flüssigkeit mit Pipetten abgenommen wurde.

Von der zweiten Flüssigkeit $s_1 = 1,10462$ mußte das Kölbchen allein $1,10462 \times 55,001 = 60,754$ Grm. fassen; es faßte aber mit dem Chlorsilber nur 57,625, also über 3 Grm. weniger als ohne Chlorsilber. Nun wog aber das Chlorsilber nach der Berechnung nur 2,7278 Grm. Es hätten also 2,7278 Grm. Chlorsilber um 3 Grm. leichter seyn müssen, als ihr gleiches Volum Flüssigkeit. Alles dieß ist geradezu unmöglich und falsch. Es läßt sich nur durch die Ueberraschung erklären, daß der Verfasser die Thatsache übersah, daß ein Körper in einer Flüssigkeit untersank, die ein größeres specifisches Gewicht als er selbst hatte.

Wenn Chlorsilber aus seinen Bestandtheilen durch doppelte Zersetzung entsteht, so hat es sogleich dasselbe specifische Gewicht, welches es noch nach 24 Stunden und nach dem Erhitzen bis zum Kochen zeigt. Es wurde in ein 100 CC. Kölbchen, in dessen Hals von 8^{mm} Durchmesser sich eine feine ringförmige Marke befand, bis zur Hälfte eine gesättigte Kochsalzlösung von dem spec. Gew. 1,20683 eingeschlossen, dann eine starke Höllesteinlösung darüber, welche das spec. Gew. 1,13953 hatte. Der ausgeschiedene Chlorsilberniederschlag war so dicht, daß er die Kochsalzlösung gegen ferneres Eindringen der Höllesteinlösung schützte, die sich nun klar darüber setzte. Beide Flüssig-

keiten hatten in demselben Wasser gestanden und zeigten 20° C. Das Kölbchen wurde mit einer Pipette genau bis an die Marke angefüllt, dann mit dem Glasstopfer geschlossen, und in einem Tuche tüchtig geschüttelt. Das Chlorsilber fiel sogleich zu Boden und darüber stand eine schwach milchige Flüssigkeit von 1,1207 spec. Gew., wie man sie bei der Silberprobe immer sieht. Nach dem Vermischen stand die Flüssigkeit etwas über der Marke, und zeigte eine Temperatur von 25° C.; es hatte sich also Wärme entwickelt. Als wieder die Temperatur auf 20° C. hergestellt war, stand die Flüssigkeit wieder an der Marke, eher eine Haarbrette = $\frac{1}{10}$ mm darunter. Sie wurde nun 24 Stunden undurchsichtig bedeckt stehen gelassen, aber bei hergestellter Temperatur zeigte sich keine Volumveränderung. Nun wurde das Kölbchen in ein Wasserbad gesetzt und dies allmählig erwärmt, bis die Flüssigkeit den leeren Raum des Halses beinahe ausfüllte. Das äußere Wasser war nahezu am Kochen. Es wurde nun wieder abkühlen gelassen, wobei die Flüssigkeit etwas über der Marke stand. Bei starkem Aufsetzen des Kölbchens erhoben sich kleine Luftblasen aus dem Chlorsilber, die sich durch die Erhitzung losgerissen hatten und als sie alle aufgestiegen und entfernt waren, stand die Flüssigkeit wieder nahe an der Marke etwa eine Haarbrette darunter. Es geht daraus hervor, daß das Chlorsilber weder durch längeres Stehen, noch durch Erhitzen beinahe zum Kochen eine Verdichtung erleidet. Daß man auf diesem Wege eine Veränderung des Molecularzustandes sehr leicht wahrnehmen könnte, zeigt eine einfache Betrachtung. Das gefällte Chlorsilber im letzten Versuche wog analytisch bestimmt 6,937 Grm. Bei dem spec. Gew. 5,5 nimmt es ein Volum vom $\frac{6,937}{5,5} = 1,261$ CC. ein; bei dem spec. Gew. 1,1 würde es ein Volum von $\frac{6,937}{1,1} = 6,306$ CC. einnehmen. Ein Uebergang aus dem letzten in den ersten Zustand hätte also eine Contraction um $6,306 - 1,261 = 5,045$ CC. zur Folge, eine Gröfse, die

gar nicht zu übersehen wäre, da man mit Pipetten $\frac{1}{100}$ CC. und mit Gewichten $\frac{1}{1000}$ Grm. feststellen kann. Diese Art von Bestimmung einer etwaigen Contraction hätte vor der oben beurtheilten den Vorzug einer grossen Einfachheit. Man hätte nur eine einzige Gewichtsbestimmung zu machen, und diese würde die Contraction direct ohne alle Berechnung in Volum geben. Das Gewicht des Niederschlags könnte man aus den Bestandtheilen schon kennen. Eine gewogene Menge Silber würde eine bekannte Menge Chlorsilber, eine gewogene Menge Kalkspath nach der Lösung und Fällung eine bekannte Menge kohlen sauren Kalk, schwefelsaures Kali, Schwerspath, u. s. w. ergeben. Nachdem die an dem Chlorsilber gefundene moleculare Ausdehnung sich nicht bestätigt hatte, so liegt eigentlich kein Grund vor, das bis jetzt angenommene specifische Gewicht desselben von 5,5 bis 5,6 zu bezweifeln. Aus meinem letzten Versuche ergab sich, dass zwei Flüssigkeiten von den spec. Gew. 1,20683 und 1,13953 nach der Ausfällung des Chlorsilbers nur noch 1,1207 spec. Gew. hatten. Die Flüssigkeit war also leichter geworden, als eine von beiden war, und daraus folgt dann, dass sich ein Körper ausgeschieden hatte, der schwerer war, als einer von beiden. Die 100 CC. Flasche mit dem Chlorsilberniederschlag fasste 117,37 Grm.; mit der Flüssigkeit 1,1207 allein gefüllt, würde sie 112,07 Grm. gefasst haben; es ist also $q = 117,37 - 112,07 = 5,30$ Grm. und da $P = 6,937$ Grm. war, so ist (S. 421)

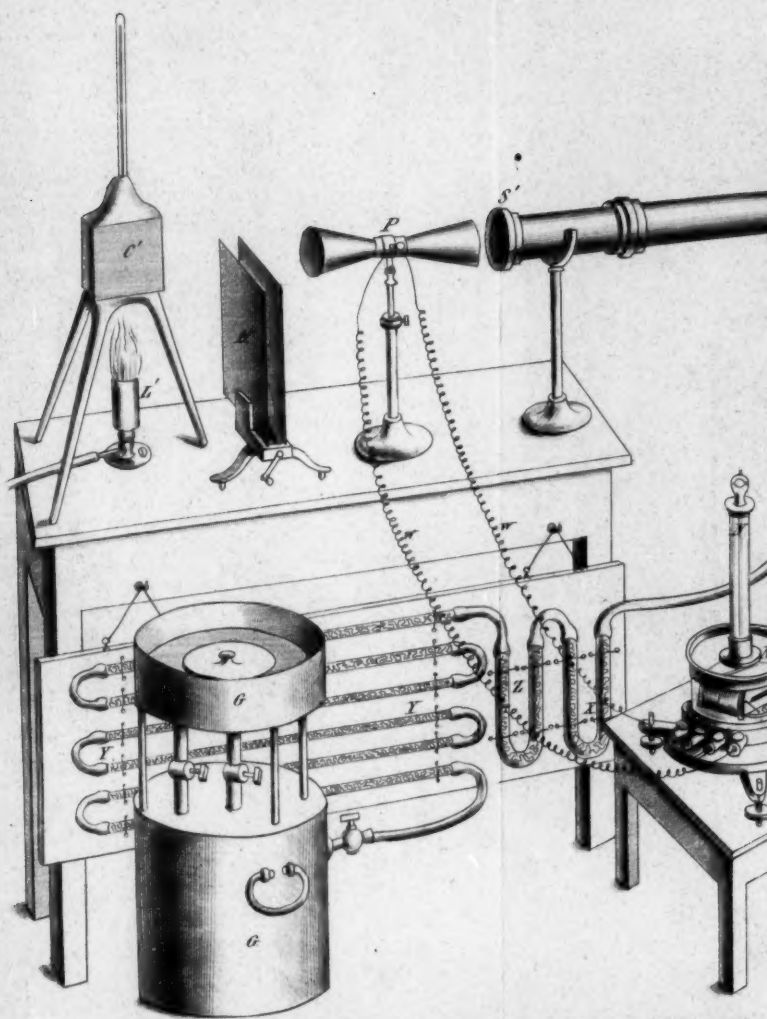
$$S = \frac{6,937}{6,937 - 5,3} = 4,2375.$$

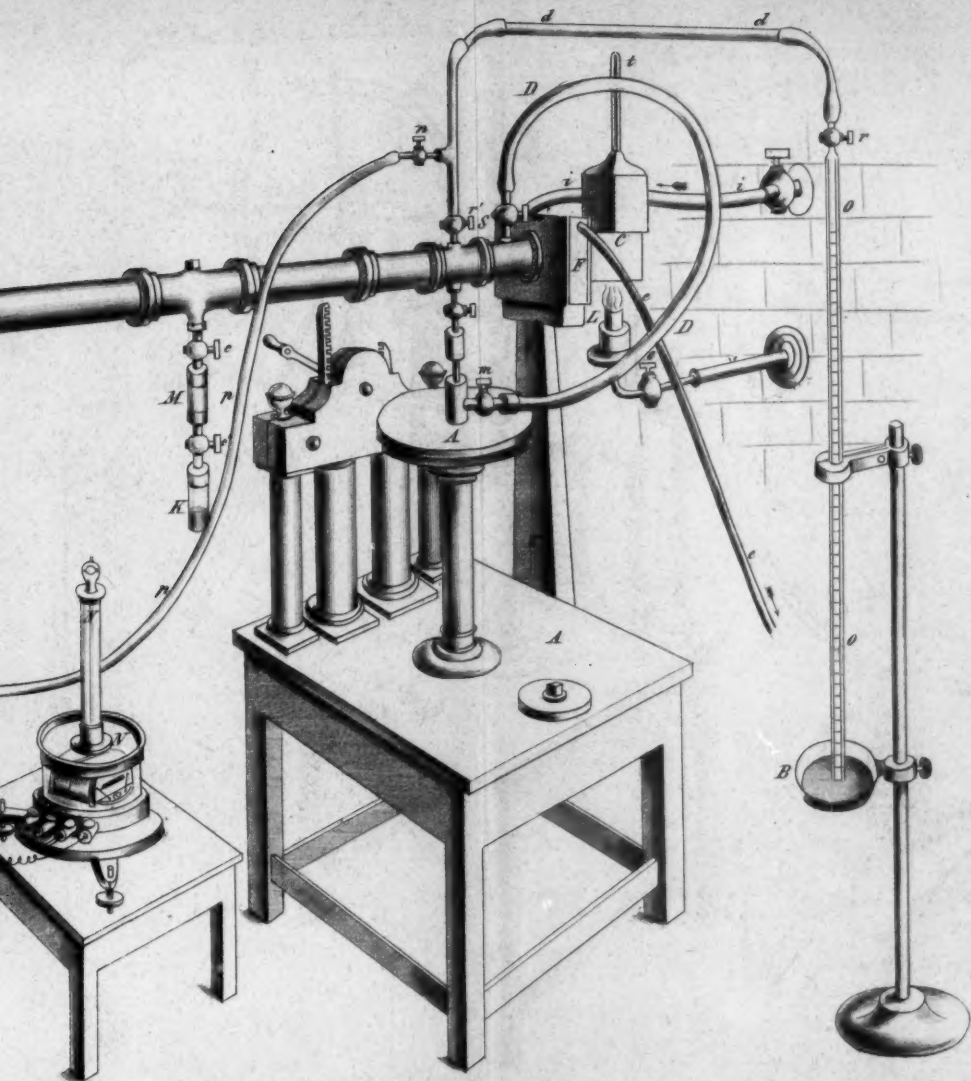
Dieses wäre das specifische Gewicht des Chlorsilbers auf die Flüssigkeit 1,1207 bezogen, also auf Wasser $4,2375 \times 1,1207 = 4,7488$. Dieses Resultat ist auch fehlerhaft, aber doch nicht fabelhaft, und zeigt nur, wie man durch Umwege und verwickelte Operationen mit aller Sorgfalt zu unrichtigen Resultaten kommen kann. In einem andern Versuche wurde frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber in einer Glasröhre in destillirtes Wasser versenkt. Das Uebergewicht oder q betrug 2,163 Grm. Das Chlorsilber bestimmt wog 2,622 Grm. Es ist also

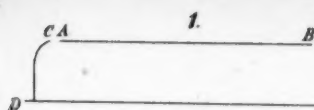
$$S = \frac{2,622}{2,622 - 2,163} = \frac{2,622}{0,459} = 5,71.$$

C.
rt
er
tit.
en,
ch-
gs
ne
or-
ng
lk,
ch-
sa-
ein
cht
en
ec.
or-
eit
nd
te,
la-
nit
m.
m.

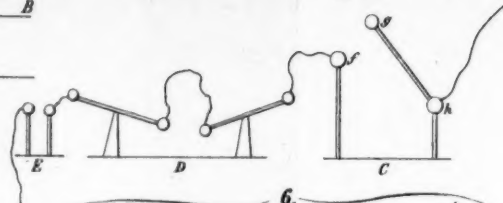
die
07
ch
nd
en
de
er
ge-
mt



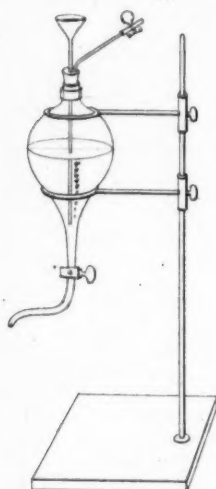




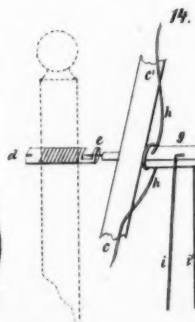
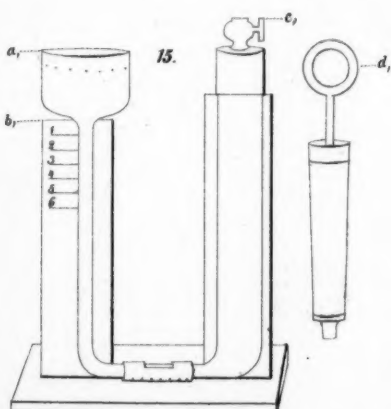
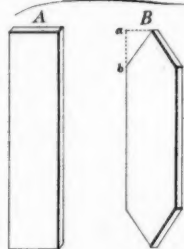
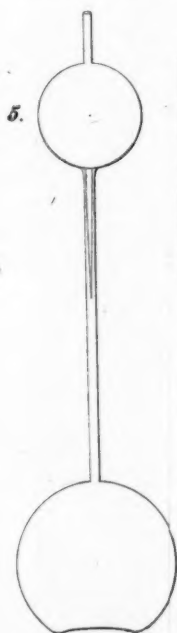
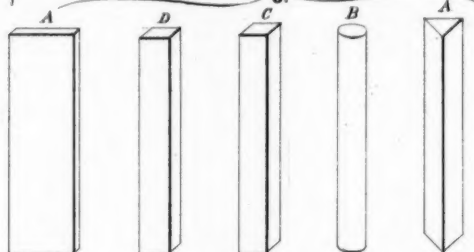
2.



4.

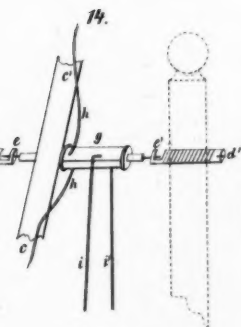
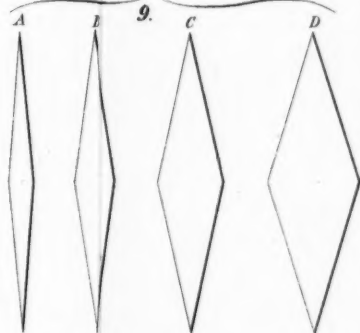
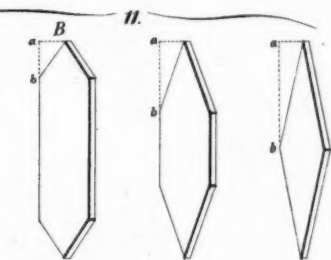
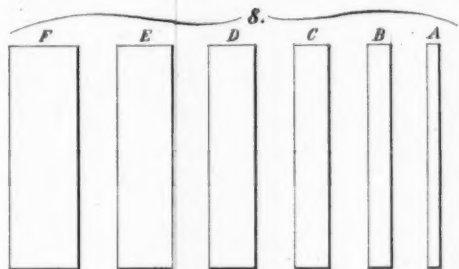
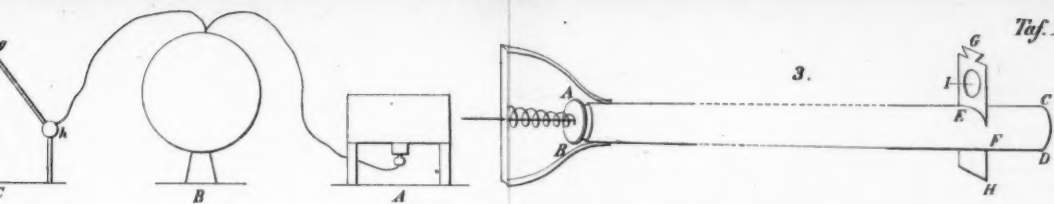


6.

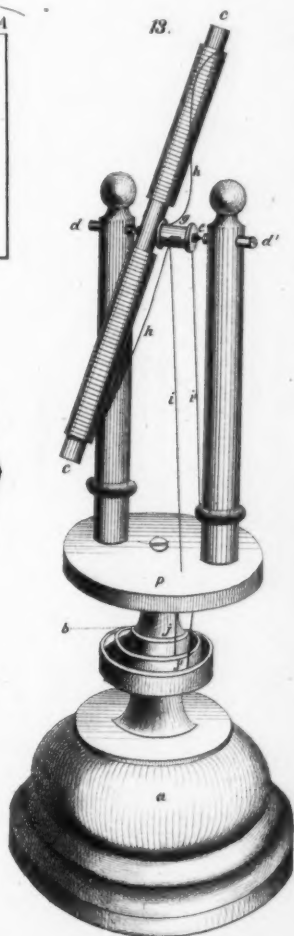
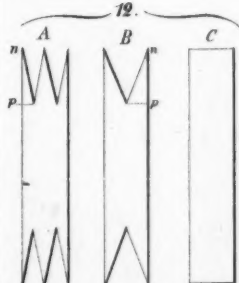
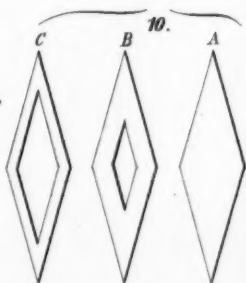


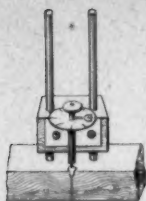
Albert Schmitt. lith.

$\frac{1}{2}$ Crd



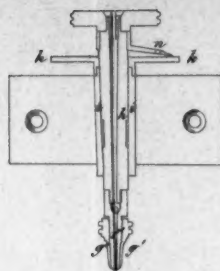
$\frac{1}{2}$ Größe.





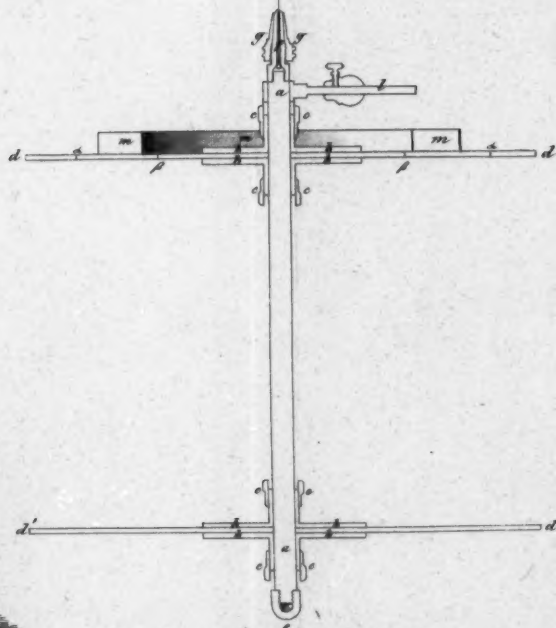
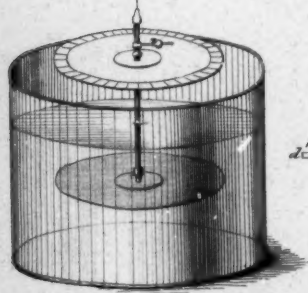
1.

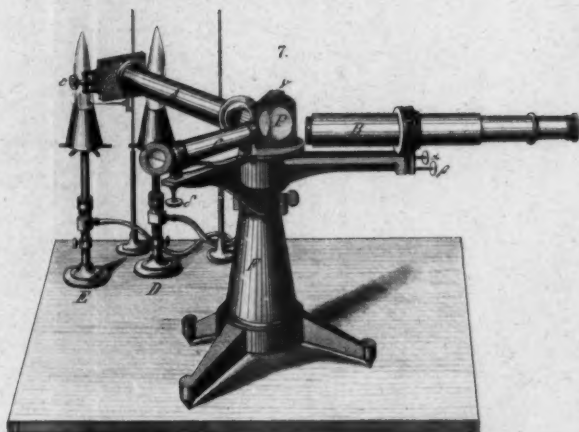
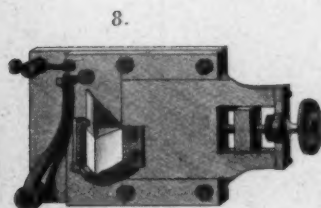
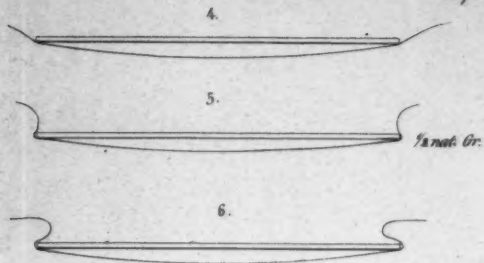
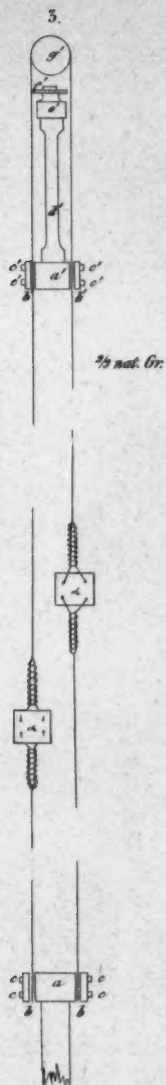
1/2 nat. Gr.

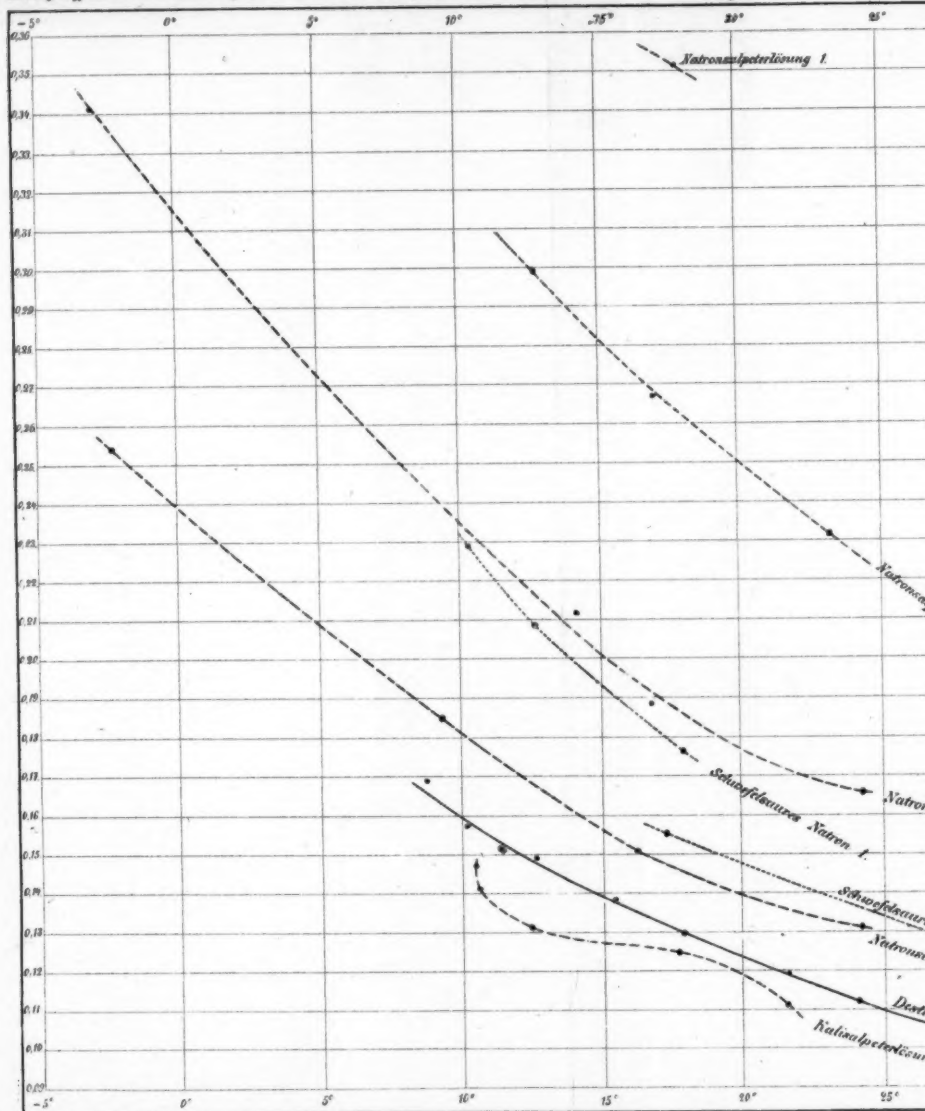


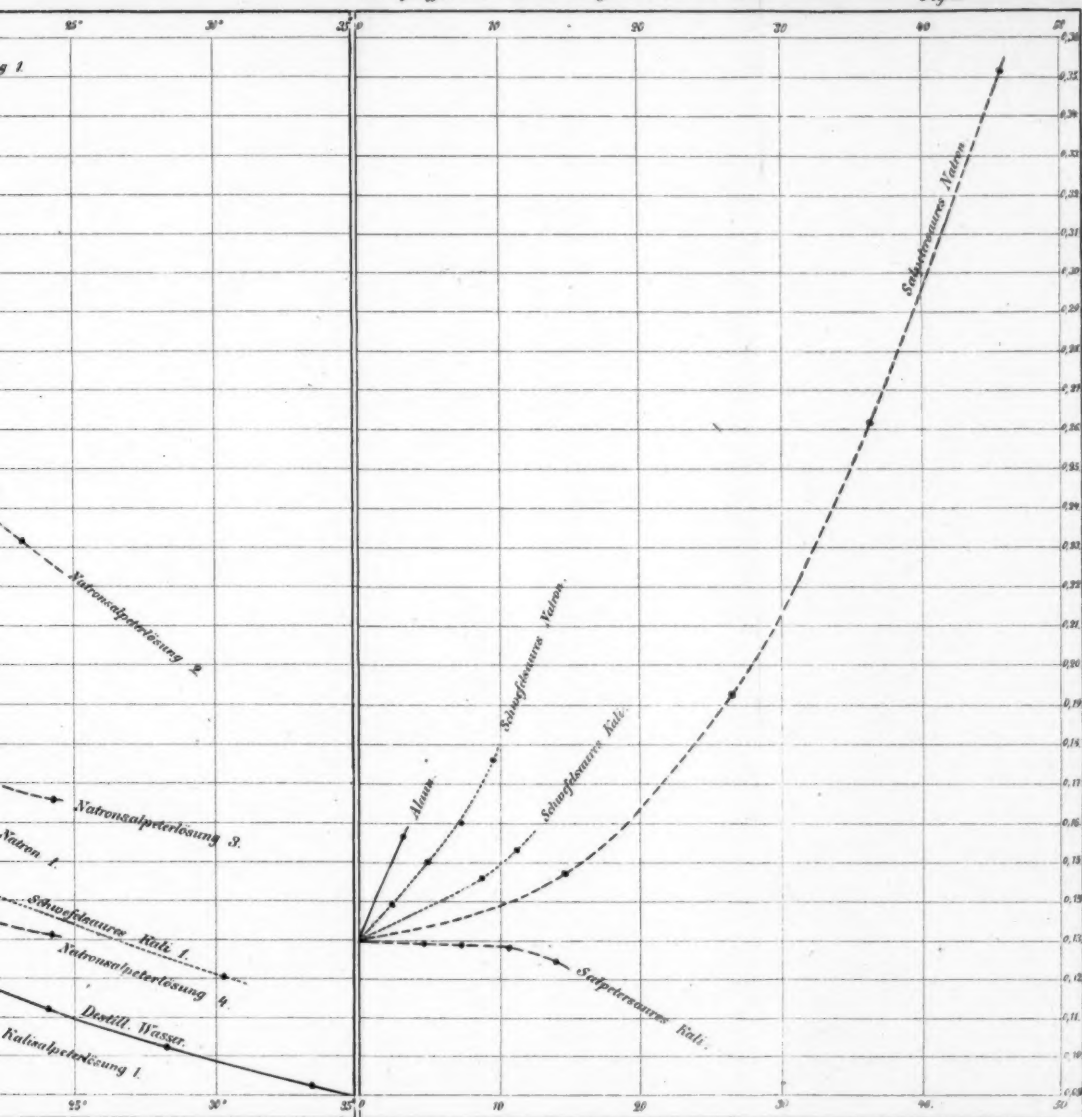
2.

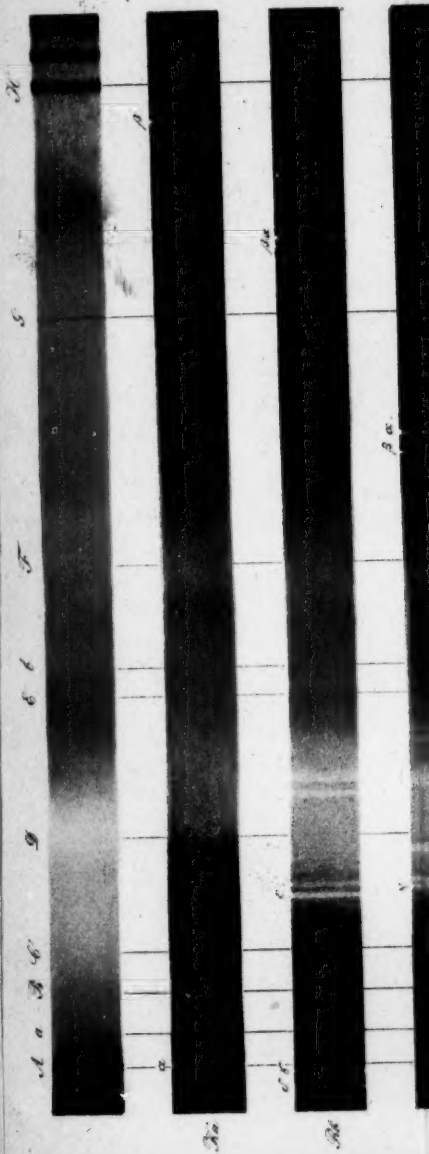
1/2 nat. Gr.











Taf. V.

Fig. 1.

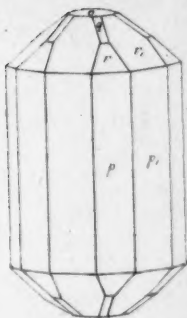


Fig. 2.

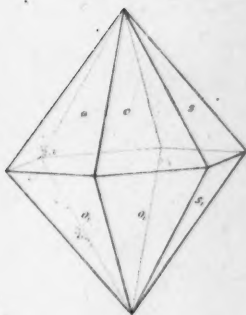
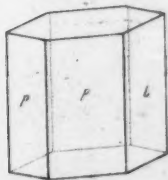
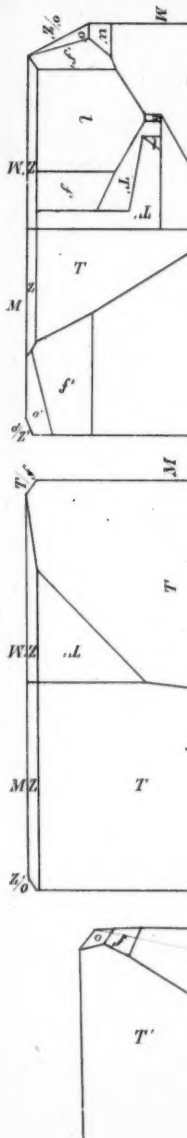
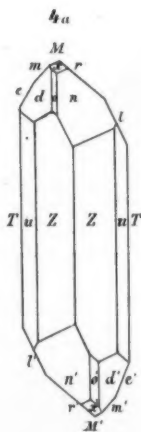
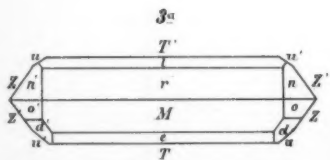
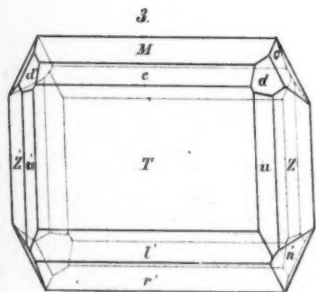
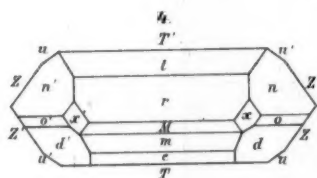
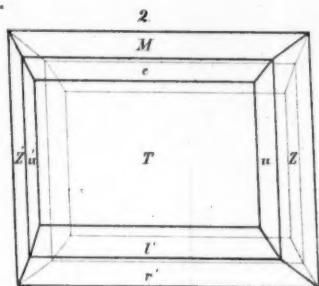
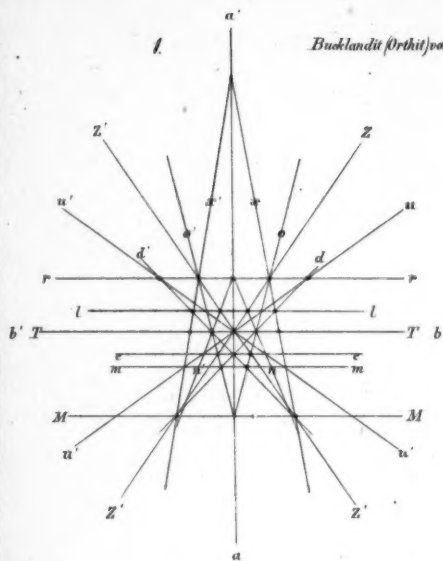


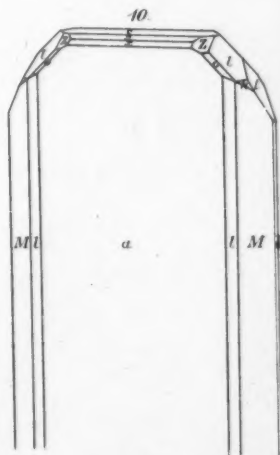
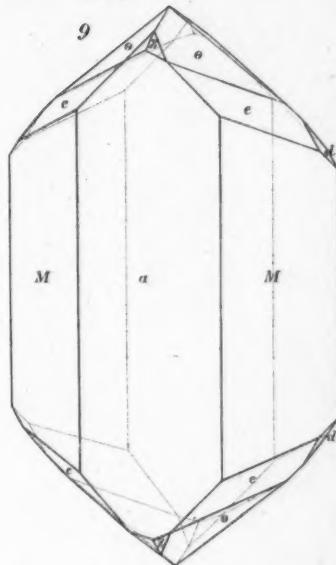
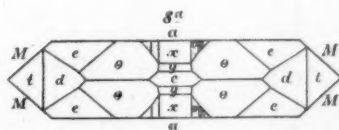
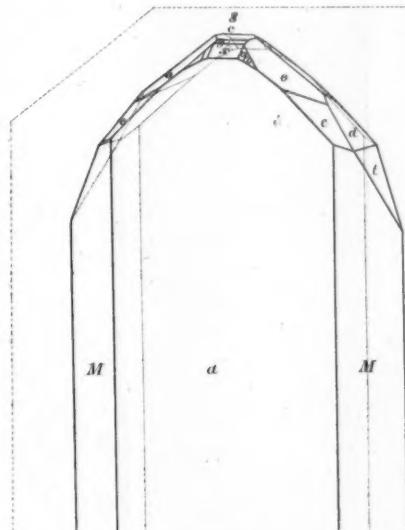
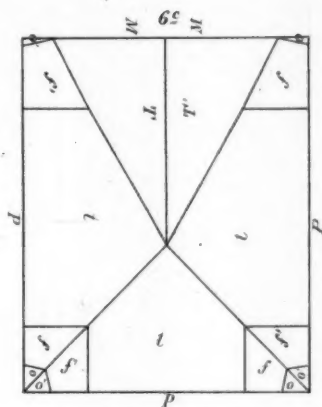
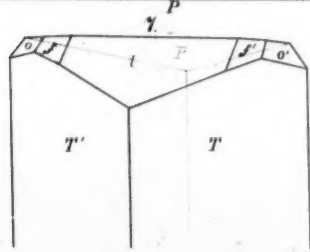
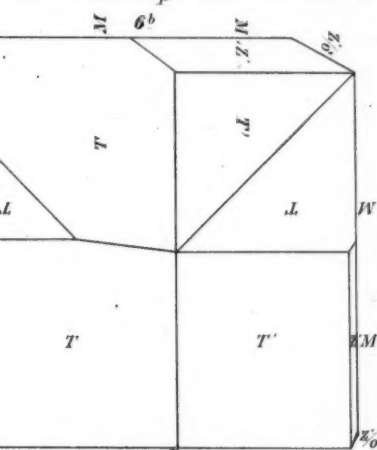
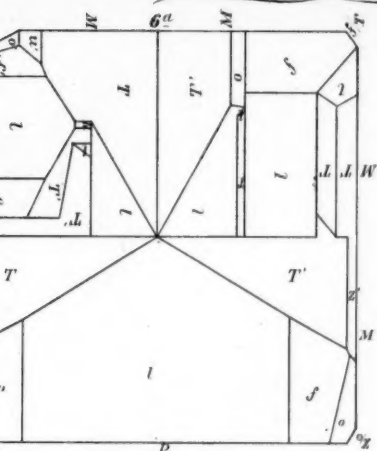
Fig. 3.

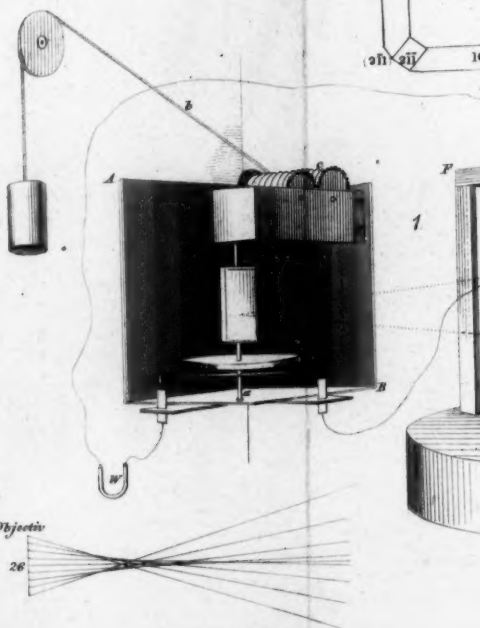
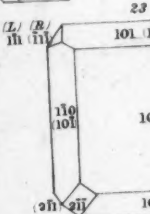
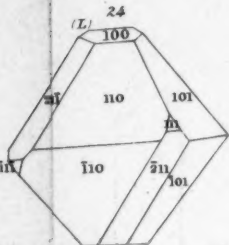
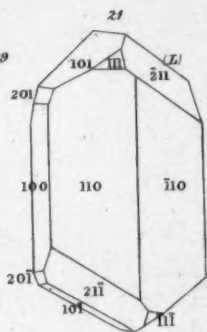
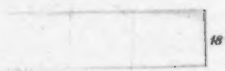


Bucklandit (Orthit) von Laach.



A. Schütze in Stein gest.





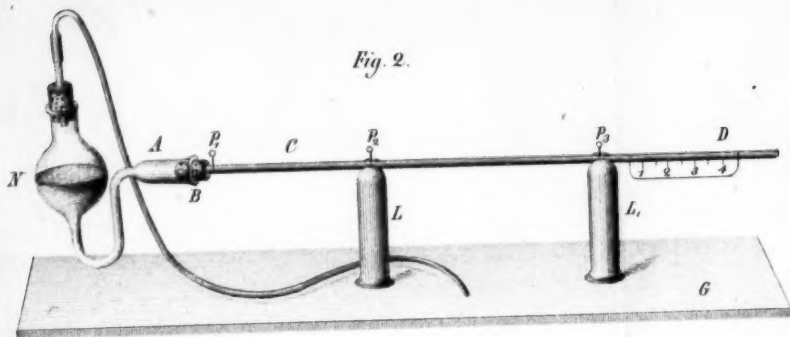


Fig. 2.

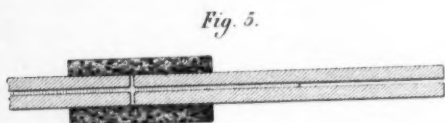


Fig. 5.



Fig. 3.

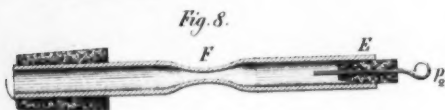


Fig. 8.



Fig. 4.

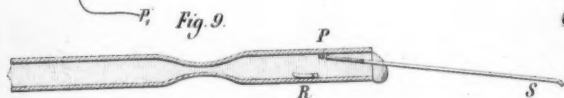


Fig. 9.

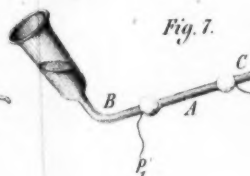


Fig. 7.

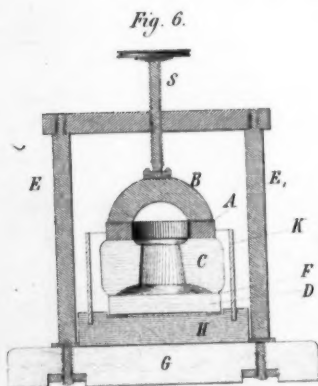


Fig. 6.

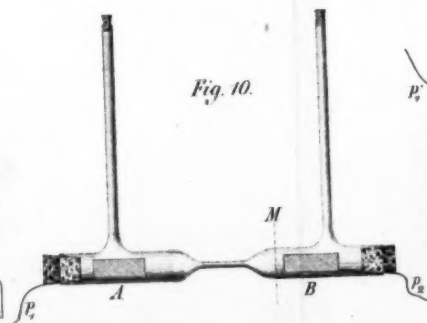


Fig. 10.



Fig. 1.

Fig. 1.

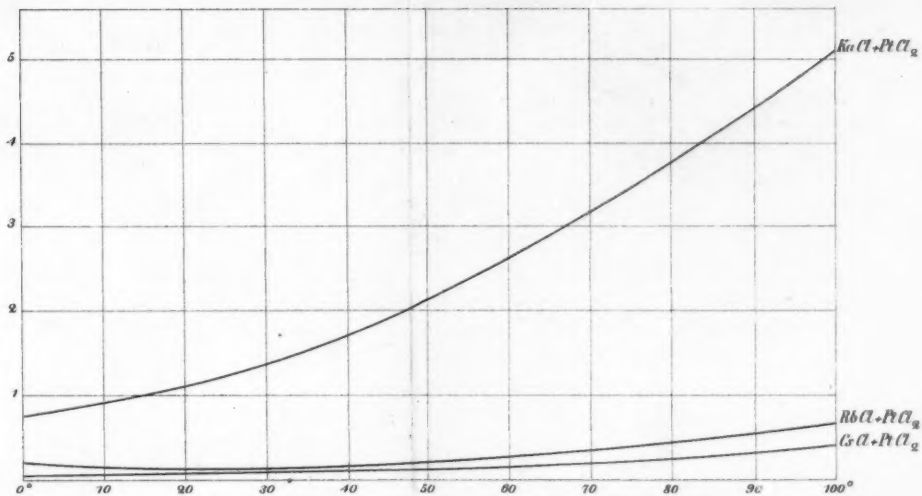


Fig. 7.

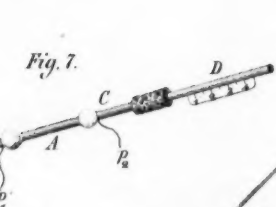


Fig. 11.

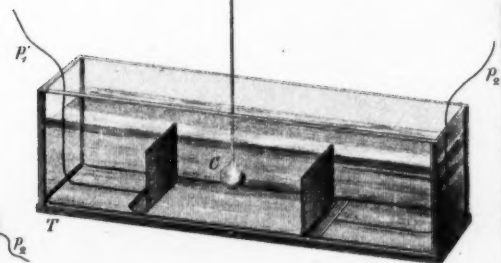


Fig. 12.

